ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

В ПЯТИ ТОМАХ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
И.Л. КНУНЯНЦ

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА
Н.С. ЗЕФИРОВ, Н.Н. КУЛОВ

SCANNING - by WATCHER

НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

ТОМ 3 МЕД-ПОЛ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» МОСКВА 1992

54 (03)
Х 46

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Во время подготовки III тома Химической энциклопедии скончался выдающийся советский химик, главный редактор этого издания академик Иван Людвигович Кнунянц (1906–1990) С именем И Л Кнунянца неразрывно связано издание первых отечественных химических энциклопедий Он был инициатором и главным редактором Краткой химической энциклопедии (1961–1967) и Химического энциклопедического словаря (1983) Неоценима роль И Л Кнунянца в создании настоящего издания Разносторонность интересов И Л Кнунянца позволяла ему плодотворно работать в Научно-редакционном совете издательства, в редколлегиях Большой советской энциклопедии (3-е издание) и Советского энциклопедического словаря Издательство «Советская энциклопедия» с глубокой благодарностью будет помнить о вкладе И Л Кнунянца в создание отечественных энциклопедий

НАУЧНЫЕ КОНСУЛЬТАНТЫ

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

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

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

Неорганическая химия. Член редколлегии чл -корр АН СССР Г А Ягодин Редакторы-консультанты д х н В П Данилов, д х н С И Дракин, д х н Ю В Левинский, д х н Э Г Раков, д х н В Я Росоловский, д х н Б Д Степин, д х н П И Федоров

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

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

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

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

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

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

Удобрения. Редактор-консультант д т н В Ф Кармышов

Фотографические процессы и материалы. Редакторы консультанты к х н В С Чельцов, к т н А А Слуцкин

РЕДАКЦИЯ ХИМИИ

Зав редакцией к х н В Д Шоллс, ведущие научные редакторы Н А Дубровская, к х н Б Б Палеев, к х н И М Филатова, к х н Н А Щипачева, научные редакторы к х н О И Мельникова, М Н Ратманский, к х н Н В Шелемина, Т К Юдовская редакторы Л М Ковалькова, Е А Покровская

В ПОДГОТОВКЕ ЭНЦИКЛОПЕДИИ ПРИНИМАЛИ УЧАСТИЕ

Редакции словника – зав редакцией Л П Сидорова, научный редактор Э С Загоруйко

Литературно-контрольная редакция – зав редакцией Г И Замани, редакторы М Ф Губина, Т Я Рябцева

Группа библиографии – руководитель группы ст научный редактор В А Стулов, редактор Н Е Патрик

Группа транскрипции и этимологии – руководитель группы научный редактор Е Л Риф

Редакция иллюстраций – зав редакцией А В Акимов, художественные редакторы И Н Сахарова, И С Павлова, художник-график В А Варьяш

Группа комплектования – руководитель группы Н А Федорова

Отдел перепечатки рукописей – зав отделом Л А Мальцина

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

Корректорская – зав корректорской Н М Католикова

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

Производственный отдел зав отделом Н С Артемов, зам зав отделом В Н Маркина

Художник-оформитель – А С Андреев

Х $\frac{1801000000-001}{007(01)-92}$ подписное

ISBN 5–85270–039–8 (т. 3)
ISBN 5–85270–008–8

© НАУЧНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
"БОЛЬШАЯ РОССИЙСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ" 1992

МЕ́ДИ СУЛЬФИ́ДЫ. Моносульфид CuS – сине-черные кристаллы (см табл), т пл 502 °С (инконгруэнтно), C_p^0 47,86 Дж/(моль К), S_{298}^0 66,6 Дж/(моль К), при нагр в вакууме выше ~300 °С разлагается до Cu_2S и паров S, на воздухе легко окисляется до CuO, в присут влаги – до $CuSO_4$, произведение р-римости 6,3 10^{-36}

монокристаллы Cu_2S выращивают зонной плавкой Ковеллин, халькозин, борнит, халькопирит – сырье в произ ве Cu, $CuSO_4$, CuS пигмент в красках, Cu_2S компонент медного штейна при пирометаллургич получении Cu, полупроводник, компонент полупроводниковых сплавов

М с токсичны, для аэрозолей ПДК 4 мг/м^3

Лит Самсонов Г В Дроздова С В Сульфиды М 1972 с 32 38 Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М 1975

И Н Один

МЕ́ДИ ХЛОРИ́ДЫ. Монохлорид CuCl – бесцв кристаллы, до 408 °С устойчива кубич модификация (минерал *нантокит*, $a = 0{,}5416$ нм, $z = 4$, пространств группа $F\bar{4}3m$, плотн 4,14 г/см^3), выше 408 °С переходит в гексагон модификацию ($a = 0{,}391$ нм, $c = 0{,}642$ нм, $z = 4$, пространств группа $P6_3mc$), ΔH^0 перехода 4,0 кДж/моль, т пл 430 °С, т кип 1490 °С, C_p^0 48,5 Дж/(моль К), $\Delta H_{пл}^0$ 10,2 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 35,4 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ −137,26 кДж/моль, S_{298}^0 87,0 Дж (моль К) В газовой фазе существует в виде циклич тримеров Р-римость в воде 0,0062 г в 100 г Раств в соляной к-те с образованием $[CuCl_2]^-$, $[CuCl_3]^{2-}$ и $[CuCl_4]^{3-}$, в р-рах NH_3 – с образованием $[Cu(NH_3)_2]Cl$

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ СУЛЬФИДОВ МЕДИ

Показатель	CuS	α Cu_2S	β Cu_2S	γ Cu_2S	$Cu_{1,97}S$	$Cu_{1,96}S$	$Cu_{1,8}S$	Cu_7S_4
Сингония	Гексагон	Ромбич	Гексагон	Кубич	Ромбич	Тетрагон	Кубич	Ромбич
Параметры элементарной ячейки								
a нм	0 3796	1 1190	0 389	0 5735	2 692	0 39962	0 5564	0 789
b нм		2 728			1 571			0 784
c нм	1 636	1 341	0 668		1 356	1 1287		1 101
Число формульных единиц в ячейке	6	96	2	4		4	4	4
Пространств группа	$P6_3/mmc$	$Ab2m$	$P6_3/mmc$	$Fm3m$	$Pmnm$	$P4_32_12$	$Fm3m$	$Pnma$
Плотн г/см^3	4 68	5 81	5 78	5 60	5 6	5 770	5 6	5 7
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	− 53 2	− 79 6	5 61*	1 21**		− 74 5	− 72 18	

* ΔH^0 перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при 103 °С ** ΔH^0 перехода $\beta \rightarrow \gamma$ при 437 °С

Сульфид меди(I) (гемисульфид) Cu_2S – черновато-серые кристаллы, существует в трех модификациях – α, β, γ, т-ры перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 103 °С, $\beta \rightarrow \gamma$ 437 °С (при содержании 33,33 ат % Cu), для α-Cu_2S C_p^0 76,37 Дж/(моль К), S_{298}^0 121,0 Дж/(моль К), для γ-Cu_2S C_p^0 85,08 Дж/(моль К), т пл 1129 °С, $\Delta H_{пл}^0$ 11,3 кДж/моль γ-Cu_2S при нагр в вакууме выше ~700 °С диссоциирует с образованием Cu и паров S, ур-ние температурной зависимости давления пара S $\lg p$ (мм рт ст) = $-15845/T + 9{,}11$, произведение р-римости $2{,}5 \times \times 10^{-48}$ При нагр на воздухе все модификации Cu_2S окисляются до $CuSO_4$, CuO, SO_2 Для Cu_2S характерна нестехиометрия Область гомогенности β-Cu_2S 33,33–33,44 ат % Cu (93–103 °С), γ-Cu_2S 33,33–36,4 ат % Cu (507 °С) Известны нестехиометрич фазы $Cu_{2-x}S$ с $0 \leqslant x \leqslant 0{,}02$, $0{,}03 \leqslant x \leqslant 0{,}04$, $0{,}04 < x < 0{,}1$, $Cu_{1,8}S$ Сульфид $Cu_{1,8}S$ существует в неск кристаллич модификациях, нек-рые из них метастабильны, ниже 33 °С разлагается на Cu_7S_4 и $Cu_{1,96}S$ Фазы в области составов Cu_2S–$Cu_{1,8}S$ – полупроводники *p*-типа, β-Cu_2S имеет также ионную проводимость, ширина запрещенной зоны для α-Cu_2S 1,26 эВ (80 К), β-Cu_2S 1,7–2 эВ, γ-Cu_2S 1,3 эВ

Известен малоустойчивый CuS_2 с кубич кристаллич решеткой ($a = 0{,}580$ нм, $z = 4$, плотн 4,24 г/см^3)

Все М с практически не раств в воде, разб H_2SO_4, соляной к-те, раств в царской водке, HNO_3, Cu_2S и CuS диамагнитны

М с встречаются в природе в виде минералов ковеллина CuS, халькозина (*или* медного блеска) α-Cu_2S, α-Cu_2S + + β-Cu_2S, джарлеита $Cu_{1,97}S$, дигенита $Cu_{1,8}S$, анилита Cu_7S_4, халькопирита $CuFeS_2$, борнита Cu_5FeS_4

Получают М с из Cu и S при нагр в вакуумированных кварцевых ампулах, CuS также осаждением из водных р-ров солей Cu(II) при действии H_2S в слабокислой среде,

Раств в диэтиловом эфире, не раств в спиртах Устойчив в сухом воздухе но окисляется и гидролизуется во влажном воздухе с образованием основных хлоридов Cu(II) Получают CuCl восстановлением солянокислого р-ра $CuCl_2$ избытком металлич Cu в качестве восстановителей м б использованы также гидразин, глицерин, SO_2, Zn, Al Монохлорид – промежут продукт в произ-ве Cu, поглотитель газов при очистке ацетилена, а также CO в газовом анализе, катализатор в орг синтезе, антиоксидант для р-ров целлюлозы и т д Токсичен

Дихлорид $CuCl_2$ – темно-коричневые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}685$ нм, $b = 0{,}330$ нм, $c = 0{,}670$ нм, β 121°, $z = 2$, пространств группа $C2/m$), т пл 596 °С, при 993 °С разлагается до CuCl и Cl_2, плотн 3,386 г/см^3 (25 °С), C_p^0 71 9 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^0$ −215 кДж/моль, S_{298}^0 108,1 Дж/(моль К), раств в воде, этаноле, ацетоне Р-римость в воде (г в 100 г) 69,0 (0 °С), 74,5 (20 °С) и 98,0 (80 °С) Ниже 15 °С из водного р-ра осаждается тетрагидрат, в интервале 15–26 °С – тригидрат, при 26–42 °С – дигидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (минерал эрнохальцит) – синие кристаллы с ромбич решеткой (пространств группа *Pamn*), плотн 2,54 г/см^3, $\Delta H_{обр}^0$ −818,6 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ −660,1 кДж/моль, обезвоживается при 100 °С в токе сухого HCl Легко восстанавливается до Cu(I) и Cu Образует комплексные ионы, напр $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuBr_4]^{2-}$, двойные хлориды типа $M[CuCl_3]$ Получают взаимод CuO или $CuCO_3$ с HCl, р-цией $CuSO_4$ с $BaCl_2$ Применяют для омеднения металлов, как катализатор крекинга, декарбоксилирования, окислит - восстановит орг р-ций, протраву при крашении тканей, для получения основного хлорида Cu Токсичен

Основной хлорид меди(II) $CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$ – желто-зеленые кристаллы, при 250 °С разлагается с выделением воды Основной хлорид $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot xH_2O$, где $x =$

= 0-3,- сине-зеленые кристаллы; не раств. в орг. р-рителях, плохо - в воде; пигмент; фунгицид для обработки плодовых, овощных культур и сахарной свеклы в период вегетации (2-7 кг/га). Форма применения - смачивающийся порошок. $ЛД_{50}$ 470 мг/кг (мыши); ПДК в воде 0,1 мг/л, в воздухе - 0,1 мг/м^3. *П. М. Чукуров.*

МЕДИЦИ́НСКИЕ МАСЛА́, см. *Белые масла.*

МЕДНОАММИА́ЧНЫЕ ВОЛО́КНА, искусств. волокна, формуемые по мокрому способу из р-ров медноаммиачного комплекса целлюлозы в конц. водном р-ре аммиака. Прядильный р-р готовят растворением при 15-20 °С и интенсивном перемешивании хлопковой или облагороженной древесной целлюлозы в медноаммиачном р-ре. Последний получают из $Cu(OH)_2$ или основного сульфата меди, напр. $5Cu(OH)_2 \cdot 2CuSO_4$, и конц. р-ра NH_3, взятого в избытке. Компоненты р-ра взаимод. между собой с образованием амминкупрум(II)гидроксида $[Cu(NH_3)_m(OH)_2$, где $m \leqslant 4]$, к-рый и образует с целлюлозой комплексное соединение. Для повышения реакц. способности перед растворением целлюлозу измельчают и увлажняют, добавляя воду в кол-ве до 100% от исходной массы. Полученный прядильный р-р фильтруют через никелевую сетку и затем под вакуумом при 20-25 °С удаляют из него растворенный и диспергированный воздух; при этом из-за частичного испарения NH_3 его содержание в р-ре снижается на 30-40%.

Прядильный р-р - прозрачная темно-синяя жидкость с вязкостью от 10 (при формовании текстильной нити) до 100 Па·с (при формовании волокна); содержит 8-11% целлюлозы, 3,2-4,4% Cu, 6,5-7,5% NH_3.

В пром-сти М. в. и нити формуют по водному способу: струйки прядильного р-ра, выходящие из фильеры, поступают в коническую воронку, куда из отверстий, расположенных рядом с фильерой, поступает умягченная вода. В результате частичного гидролиза медноаммиачного комплекса целлюлозы и снижения концентрации аммиака происходит осаждение полимера в виде набухших, обладающих высокой пластичностью нитей, вытягиваемых на $(10-15) \cdot 10^3$%. Окончат. разложение медноаммиачного комплекса целлюлозы осуществляется во второй ванне 1,5-2,0%-ным р-ром H_2SO_4. Число отверстий в фильерах при формовании текстильных нитей составляет 10-100, волокна - 1500-3600; диаметр отверстий 1,0-1,2 мм. Сформованное М. в. обрабатывают разб. р-ром H_2SO_4 для удаления Cu, промывают водой, авиважным составом и сушат при 65-75 °С.

М. в. выпускают в виде текстильных нитей (бемберг, бемсилки, купреза, купионн, купраколор) с линейной плотн. 2,8-107 текс и волокна (куприфиль), характеризующихся высокой гигроскопичностью, высокими скоростями влагопоглощения и водоотдачи, равномерной структурой, эластичностью, большой мягкостью, низкой плотностью. Однако М. в. имеют невысокую прочность (15-22 сН/текс); потеря прочности в мокром состоянии 45-55%; относит. удлинение при разрыве 15-18%. М. в. окрашивают в массе (пигментами), а также прямыми, активными и др. красителями (см. *Крашение волокон*).

М. в. применяют для изготовления бельевого трикотажа, плательных, сорочечных и подкладочных тканей, в смеси с шерстью и синтетич. волокнами - для произ-ва плательных и костюмных тканей, ковров.

Мировое произ-во М. в. составляет менее 1% произ-ва хим. волокон и имеет тенденцию к сокращению, произ-во в СССР - 23,7 тыс. т/год (1986).

Лит. Пакшвер А. Б., Технология медноаммиачного волокна, М. Л., 1947; его же, Физико-химические основы технологии химических волокон, М., 1972. *Л. С. Гальбрайх.*

МЕ́ДНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в качестве необходимого растениям микроэлемента Cu. Осн. биохим. ф-ция последней - участие в ферментативных р-циях в составе медьсодержащих ферментов. В оптим. концентрациях (0,0001-0,05%) Cu усиливает интенсивность процессов дыхания, что способствует улучшению белкового обмена, росту и развитию растений. При недостатке Cu растения поражаются т. наз. болезнью обработки, или экзантемой.

Наиб. распространены: 1) медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (23,7-24,9% Cu); 2) медно-калийные удобрения (1,0 ± 0,2 Cu, 56,8 ± 0,6 K_2O), получаемые смешением и послед. гранулированием медного купороса с KCl; 3) медный аммофос (0,9 ± 0,1% Cu, 52 ± 1% P_2O_5, 12 ± 1% N); медный двойной суперфосфат (0,8 ± 0,05% Cu, 42-43% P_2O_5), приготавливаемый путем введения в H_3PO_4 или нейтральную пульпу медного купороса, оксида Cu либо медьсодержащих отходов произ-в цветной металлургии; 4) пиритные огарки (0,3-0,5% Cu) - отходы сернокислотного и бумажно-целлюлозного произ-в, применяемые в местах их получения.

М. у. используют на осушенных торфяно-болотных, супесчаных и песчаных дерново-подзолистых и др. почвах под зерновые, кормовые и овощные культуры, сахарную свеклу, картофель, подсолнечник, однолетние и многолетние травы и т. д. Медный купорос применяют в виде водного р-ра для некорневой подкормки (0,02-0,05% Cu, 100-300 л/га), а также для обработки семян (0,1-0,02% Cu, 6-8 л/ц), к-рую целесообразно проводить одновременно с их протравливанием пестицидами. Медно-калийные удобрения, медный аммофос и медный двойной суперфосфат используют для внесения в почву (50-120 кг P_2O_5 и 1,0-2,1 кг Cu на 1 га).

Лит. Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред. В. М. Борисова, 2 изд., М., 1980, с. 155-56; Артюшин А. М., Державин Л. М., Краткий справочник по удобрениям, 2 изд., М., 1984, с. 48-49. *Б. Ф. Федошкин.*

МЕДЬ (лат. Cuprum - от назв. о. Кипр, где в древности добывали медную руду) Cu, хим. элемент I гр. периодич. системы, ат. н. 29, ат. м. 63,546. Прир. М. состоит из смеси двух стабильных изотопов ^{63}Cu (69,09%) и ^{65}Cu (30,91%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси $3{,}77 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $3d^{10}4s^1$; степени окисления +1, +2, редко +3, +4; энергии ионизации $Cu^0 \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$ соотв. равны 7,7264, 20,2921, 36,83 эВ; сродство к электрону 1,8 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,9; атомный радиус 0,128 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) Cu^+ 0,060 нм (2), 0,074 нм (4), 0,091 нм (6), Cu^{2+} 0,071 нм (2), 0,079 нм (5), 0,087 нм (6); работа выхода электрона 4,36 эВ.

Содержание М. в земной коре $(4{,}7 \cdot 5{,}5) \cdot 10^{-3}$% по массе Для М. характерны месторождения гидротермального происхождения. В морской воде содержание М. $3 \cdot 10^{-7}$% по массе, в речной - $1 \cdot 10^{-7}$%; ионы М., поступающие в бассейны морей и океанов, сорбируются донными отложениями, поэтому содержание М. в них достигает $5{,}7 \cdot 10^{-3}$%. Ионы М. участвуют во многих физиол. процессах, среднее содержание М. в живых организмах $2 \cdot 10^{-4}$% по массе, в крови человека ок. 0,001 мг/л.

В земной коре М. встречается в осн. в виде соед. с S (св. 90% мировых запасов и добычи М.) и в виде кислородсодержащих соединений. Среди многочисл. минералов М. (более 250) наиб. важны: халькопирит $CuFeS_2$, ковеллин CuS, халькозин Cu_2S, борнит Cu_5FeS_4, куприт Cu_2O, малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, хризоколла $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$ и др. Редко встречается самородная М. Медные руды по минералогич. составу м. б. подразделены на сульфидные, оксидные и смешанные (30-40% Cu в форме оксидных минералов). По текстурным особенностям различают медные руды массивные, или сплошные (колчеданные, медно-никелевые, полиметаллич.), и прожилково-вкрапленные (медистые песчаники и сланцы). Медные руды - полиметаллич., помимо М., они содержат Fe, Zn, Pb, Ni, Au, Ag, Mo, Re, Sc, Fe, платиновые металлы и др. Осн. мировые запасы М. (кроме СССР) сосредоточены в Сев. Америке (США, Канада, Мексика) - 32%, Юж. Америке (Чили, Перу) - 30%, Африке (Замбия, Заир) - 15%. Мировые запасы медных руд (без СССР) составляют 847,6 млн. т, в т. ч. доказанные 447,4 млн. т.

Свойства. М. - пластичный, розовато-красный металл с характерным металлич. блеском, тонкие пленки М. при просвечивании - зеленовато-голубого цвета. Кристаллич. ре-

щетка гранецентрированная кубич., $a = 0{,}36150$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$. Т. пл. 1083,4 °С, т. кип. 2567 °С; плотн. 8,92 г/см³, жидкой при 1100 °С – 8,36 г/см³, при 200 °С – 8,32 г/см³, рентгеновская плотн. 8,9331 г/см³; C_p^0 24,44 Дж/(моль·К), ур-ние температурной зависимости в интервале 248–1356,9 К: $C_p^0 = 4{,}187(5{,}41 + 1{,}4 \cdot 7 \cdot 10^{-3} T)$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 13,02 кДж/моль, скрытая $\Delta H_{пл}$ 205 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 304,8 кДж/моль; S_{298}^0 33,15 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара над жидкой М.: $\lg p(\text{Па}) = -17\,650/T + 11{,}27 - 1{,}273 \lg T$ (1356,9 – 2870 К). Даже при 1900 К давление пара над М. не превышает 133,32 Па. Температурный коэф. линейного расширения $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$ (273–323 К), ур-ние температурной зависимости линейного расширения: $l_t = l_0(1 + 1{,}67 \cdot 10^{-5} t + 3{,}8 \cdot 10^{-9} t^2 + 1{,}5 \cdot 10^{-12} t^3)$ м, где l_0 – длина образца при 25 °С; объемная усадка при кристаллизации – 4,1%. Наиб. важные и широко используемые св-ва М. – ее высокая теплопроводность и малое электрич. сопротивление:

Т-ра, К	10	50	200	298	500	1000	1356
Теплопроводность для 99,999%-ной М., Вт/(м·К)	19600	1220	413	401	388	357	165,6
Т-ра, К	100	293	1356,9	1473	1673		1873
ρ, мкОм·см	0,348	1,68	0,200	0,212	0,233		0,253

Температурный коэф. р $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273 – 373 К). М. диамагнитна, уд. магн. восприимчивость $-0{,}66 \cdot 10^{-6}$. Для жидкой М. γ (в мН/м): 1120 (1413 К), 1160 (1473 К), 1226 (1573 К); η (в мПа·с): 4,0 (1356,9 К), 8,6 (1373 К), 3,41 (1418 К).

М. мягкий, ковкий металл; твердость по Моосу 3,0; твердость по Бринеллю 370–420 МПа; $\sigma_{раст}$ 220 МПа; относит. удлинение 60%, относит. уменьшение поперечного сечения 70%; модуль продольной упругости 112 ГПа; модуль сдвига 49,25 ГПа; коэф. Пуассона 0,34. После обработки давлением в связи с наклепом предел прочности М. возрастает до 400–450 МПа, уменьшаются на 1–3% удлинение и электрич. проводимость; последствия наклепа устраняются после отжига металла при 900–1000 К. Под действием нейтронного облучения (373 К, поток $5 \cdot 10^{19}$ n/см²) предел текучести М. возрастает почти в 2,7 раза, сопротивление разрыву – в 1,26 раза, удлинение уменьшается в 1,35 раза. Небольшие примеси Bi, Pb вызывают красноломкость М., S, O_2 – хладноломкость, примеси P, As, Al, Fe заметно уменьшают электрич. проводимость М.

М. растворяет H_2, к-рый существенно ухудшает ее мех. св-ва («водородная болезнь»). Р-римость H_2 при 0,1 МПа (в см³ на 1 кг М.):

Т-ра, °С	300	500	700	900	1100	1200	1300	1400
Р-римость	0,1	1,1	2,7	8,9	54,0	72,0	92,0	118

Стандартный электродный потенциал для р-ции $Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$ равен 0,339 В, для р-ции $Cu^+ + e \rightleftarrows Cu$ 0,515 В. Хим. активность М. невелика. В сухом воздухе при комнатной т-ре М. почти не окисляется. При нагр. тускнеет из-за образования пленки *меди оксидов*. Заметное взаимод. с O_2 воздуха начинается ок. 200 °С по схеме: $Cu \xrightarrow{O_2} Cu_2O \xrightarrow{O_2} CuO$. Сначала при т-ре до 377 °С образуется Cu_2O, а выше 377 °С – двухслойная окалина, внутр. слой к-рой состоит из Cu_2O, внешний – из CuO. Во влажном воздухе и присут. CO_2 на пов-сти М. образуется зеленоватая пленка $Cu(OH)_2 \times \times CuCO_3$, в присут. SO_2 – пленка $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, в среде H_2S – черная пленка сульфида CuS.

М. не реагирует с H_2, N_2, C, Si. При пропускании NH_3 над раскаленной М. образуется Cu_3N, в аналогичных условиях при контакте с парами S, Se, H_2S, оксидами азота на пов-сти М. образуются соотв. сульфиды, селениды, оксиды. При сплавлении с S М. дает Cu_2S, с Se и Te – соотв. селениды и теллуриды. М. активно реагирует с галогенами, образуя соответствующие соли (см. *Меди хлориды*). С соляной к-той, разб. H_2SO_4, CH_3COOH М. взаимод. только в присут. окислителей, образуя соответствующие соли Cu(II). В HNO_3 М. раств. с образованием $Cu(NO_3)_2$ и оксидов азота, в горячей конц. H_2SO_4 – с образованием $CuSO_4$ и SO_2, в конц. р-рах цианидов – давая комплекс состава $[Cu(CN)_2]^-$.

Соли Cu(I) бесцв., практически не раств. в воде, легко окисляются; Cu(I) склонна к диспропорционированию: $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0$. Соли Cu(II), напротив, хорошо раств. в воде, в разб. р-рах полностью диссоциированы. Аквакатионы $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ придают водному р-ру голубой цвет. При введении NaOH в р-ры солей Cu(II) сначала выпадает $Cu(OH)_2$ (см. *Меди гидроксиды*), а в очень конц. р-рах NaOH образуется $Na_2[Cu(OH)_4]$. В р-рах соед. Cu(II) при действии Na_2CO_3 или K_2CO_3 осаждаются основные карбонаты $mCuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (см. *Меди карбонаты*), при избытке осадителя они раств. с образованием комплексов, напр. $K_2[Cu(CO_3)_2] \cdot 3H_2O$. При обработке аммиачных р-ров солей М. ацетиленом получают карбид CuC_2. Ионы М. количественно восстанавливаются до металла др. более электроотрицат. металлами.

Соли Cu(I) и Cu(II) с рядом молекул и ионов (NH_3, CN^-, Cl^- и др.) образуют устойчивые комплексные соед., напр. $(NH_4)_2[CuBr_3]$, $K_3[Cu(CN)_4]$, $K_2[CuCl_4]$, аммиакаты; координац. числа для Cu(I) – 2, 3, 4, для Cu(II) – 3, 4, 6. Путем образования комплексных соед. можно перевести в р-р многие нерастворимые соли М. Известны соед. Cu(III) – неустойчивые, сильные окислители, примеры – $KCuO_2$, $K_3[CuF_6]$. Наиб. важным соед. М. посвящены отдельные статьи, см., напр., *Меди ацетаты, Меди нитрат, Меди сульфат, Медь-органические соединения*.

Получение. Осн. сырье для получения М. сульфидные, реже – смешанные руды. Большое значение приобретает переработка вторичного сырья, из к-рого в ряде развитых стран получают до 30–60% производимой М. В связи с невысоким содержанием М. в рудах (0,5–1,2%) и их многокомпонентностью руды подвергают флотационному обогащению, получая попутно, помимо медного, и др. концентраты, напр. цинковый, никелевый, молибденовый, пиритный, свинцовый. Содержание М. в медных концентратах достигает 18–45%.

Осн. кол-во М. (85–88%) получают по пирометаллургич. схемам, к-рые, как правило, включают след. последовательные стадии: обжиг концентрата, плавку, конвертирование, рафинирование. Обжиг проводят при переработке высокосернистых и полиметаллич. концентратов. При обжиге удаляют избыточное кол-во S в форме газов, содержащих 5–8% SO_2 и используемых для произ-ва H_2SO_4, и переводят часть примесей (Fe, Zn, As, Pb и др.) в формы, переходящие при послед. плавке в шлак. Обжиг проводят в печах «кипящего слоя» с применением дутья, обогащенного O_2 (24–26% O_2), без затрат углеродистого топлива. Продукт обжига огарок плавят в печах отражательного типа, реже – электропечах. Богатые М. руды плавили в шахтных печах, в настоящее время этот способ имеет подчиненное значение. Перечисл. способы плавки связаны с расходом (10–18% от массы шихты) углеродистого топлива (прир. газ, мазут, кокс) или электроэнергии (350–450 кВт·ч на 1 т шихты).

В процессе плавки образуются 2 жидкие фазы сплав сульфидов М., Fe, цветных металлов (штейн; 22–45% Cu) и сплав оксидов металлов и силикатов (шлак; 0,4–0,7% Cu), к-рые не смешиваются друг с другом. Шлаки складируют или используют при произ-ве строит. материалов. Осваиваются автогенные процессы плавки, использующие тепло экзотермич. р-ций окисления сульфидов; концентраты обрабатывают в атмосфере O_2, воздуха, обогащенного O_2, или подогретого воздуха. Высокая производительность, получение богатых М. штейнов (до 75% Cu) и концентрированных по SO_2 газов, миним. расход углеродистого топлива – достоинства, определяющие автогенные процессы как перспективное направление в развитии пирометаллургии М. Важнейшие способы автогенной плавки – кислородно-факельная, взвешенная, отражательная, электроплавка, плавка в жидкой ванне, процессы «Норанда», «Мицубиси».

Расплав штейна (в осн. $Cu_2S \cdot FeS$) направляют на конвертирование – продувку сжатым воздухом с целью коли-

честв окисления FeS и его ошлакования в присут кварцевого флюса (первая стадия процесса), окисления Cu_2S и макс удаления S и большинства примесей (вторая стадия)

$$FeS + O_2 + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 + SO_2 + 986\ кДж$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 + 778\ кДж$$

$$Cu_2S + 2Cu_2O \rightarrow 6Cu + SO_2 - 125{,}6\ кДж$$

При конвертировании используют тепло экзотермических р-ций окисления, конечный продукт – черновая М (98,5–99,3% Cu)

Черновую М рафинируют огневым, а затем электрохим способом Огневое рафинирование основано на большем, чем у М, сродстве большинства металлов-примесей к кислороду, что позволяет при продувке расплава воздухом окислить и ошлаковать количественно Fe, S, Zn, Pb и, частично Ni, As, Sb, Bi Для удаления кислорода расплав М обрабатывают восстановителем (прир конверсир газ, сырая древесина) Готовый металл (≥99,5% Cu) разливают в формы, удобные для проведения электролиза Полученные отливки служат анодами Электролитич рафинирование проводят в сернокислых р-рах при наложении постоянного тока, в процессе электролиза осуществляется непрерывная циркуляция подогреваемого (57–67 °C) р-ра, М осаждают на катодных основах, получаемых также электролизом в спец матричных ваннах при условиях, обеспечивающих осаждение чистого металла Для получения ровного катодного осадка требуемой текстуры в электролит вводят ПАВ Катодную М (≥99,94% Cu) переплавляют и разливают в формы, удобные для послед обработки прокаткой, волочением При растворении анодов ряд примесей (As, Fe, Ni, Sb) накапливается в электролите, поэтому часть его выводят из циркуляц цикла (заменяя равным объемом р-ра H_2SO_4) и направляют на переработку для получения техн сортов медного и никелевого купоросов Нерастворимые включения анода образуют дисперсный продукт – шлам, в к-ром концентрируются благородные и редкие металлы Этот продукт специально перерабатывают в шламовом цикле Анодные остатки (выход их 15–18% от массы анода) возвращают на переплавку в цикл огневого рафинирования

При пирометаллургич переработке медного концентрата извлекают до 96–98% М и благородных металлов, однако степень извлечения сопутствующих элементов (S, Zn, Ni, Pb) гораздо ниже, а Fe полностью теряется со шлаком

Многие пробл емы пирометаллургич произ-ва М (экологическая из-за повыш тепло-, пыле- и газовыделения, взрывоопасность в случае контакта расплава штейна с водой и др) устраняются при использовании гидрометаллургич технологии Она включает селективное выщелачивание М из сырья, чаще всего р-ром H_2SO_4 или NH_3, очистку р-ра от примесей и извлечение сопутствующих ценных элементов (Zn, Co, Ni, Cd и др), выделение М При переработке бедных р-ров (0,5–12,0 г/л М) используют *цементацию* на железном скрапе и экстракцию с послед электрохим осаждением М Из богатых р-ров (30–40 г/л М) М извлекают чаще электролизом или автоклавным осаждением водородом (127–197 °C, давление H_2 1,5–2,5 МПа) В последнем случае М получают в форме порошка (≥99,6% М) Гидрометаллургич схемы эффективны при извлечении М из бедных руд методами подземного, кучного, чанового *выщелачивания*, в т ч с использованием биохим окисления сульфидов, остатки от выщелачивания смешанных руд обогащают флотацией Рациональна переработка полиметаллич концентратов, вторичного сырья, особенно при небольшом объеме произ-ва В этом случае весьма перспективно автоклавное выщелачивание при повыш т-рах (137–197 °C) и давлении кислородсодержащего газа-окислителя (давление O_2 0,2–1,0 МПа), обеспечивающее значит интенсификацию процесса, получение более чистых р-ров и элементной S при окислении сульфидов Гидрометаллургич схемы позволяют более комплексно использовать сырье, проще обеспечить экологич и пром санитарию Внедрение их сдерживается из-за недостаточной интенсивности, повыш эксплуатац затрат и др

Определение. Соед М в смеси с содой и углем в пламени горелки образуют красный металлич королек, р-римый в HNO_3 Р-ры, содержащие ионы Cu^{2+}, при добавлении NH_3 приобретают синюю окраску (чувствительность 0,007 мг/л), при добавлении $K_4[Fe(CN)_6]$ выпадает красно-коричневый осадок (чувствительность 0,0001 мг/л), при взаимод с Na_2S или $(NH_4)_2S$ образуется черный осадок CuS Для количеств определения М используют гравиметрич , объемный, комплексонометрич , амперометрич , кондуктометрич , полярографич , потенциометрич , радиоактивац , эмиссионный, спектральный методы анализа При повыш содержании М ее определяют объемным иодометрич или более точным электрогравиметрич методом Для определения малых кол-в М используют фотометрич метод с дитизоном, купфероном, диэтилдитиокарбаматом Na (чувствительность 0,02–0,002 мг/л), атомно-абсорбционный (кислородно-водородное пламя, $\lambda = 324{,}7$ нм, чувствительность 0,01–0,0015 мг/л) При определении содержания М в сточных водах дополнительно используют флуоресцентный (чувствительность 0,002 мг/л), спектральный (0,002–0,003 мг/л), хроматографич (0,07 мг/л) методы анализа

Применение. Широкое применение М в пром-сти обусловлено рядом ее ценных св-в и прежде всего высокой электрич проводимостью, пластичностью, теплопроводностью Более 50% М используется для изготовления проводов, кабелей, шин, токопроводящих частей электрич установок Из М изготовляют теплообменную аппаратуру (вакуум-испарители, подогреватели, холодильники) Более 30% М применяют в виде сплавов, важнейшие из к-рых – *бронзы*, латуни, мельхиор и др (см *Меди сплавы*) М и ее сплавы используют также для изготовления художеств изделий В виде фольги М применяют в радиоэлектронике Значит кол-во М (10–12%) применяют в виде разл соед в медицине (антисептич и вяжущие ср-ва), для изготовления инсектофунгицидов, в качестве *медных удобрений*, пигментов, катализаторов, в гальванотехнике и т д

Мировое произ-во М (без СССР) ок 7,5 млн т, в т ч из вторичного сырья – 1,15 млн т/год (1985) Осн страны – производители рафинированной М (1985) США (1,7 млн т), Япония (1,1), Чили (0,9), Канада (0,8), Замбия (0,53), Заир (0,5)

Все соли М ядовиты, раздражают слизистые, поражают желудочно-кишечный тракт, вызывают тошноту, рвоту, заболевание печени и др При вдыхании пыли М развивается хронич отравление ПДК для аэрозолей М 1 мг/м^3, питьевой воды 1,0 мг/л, для рыбных водоемов 0,01 мг/л, в сточных водах до биол очистки 0,5 мг/л

М известна человечеству с глубокой древности М и ее сплавы сыграли заметную роль в развитии цивилизации

Лит Набойченко С С Смирнов В И, Гидрометаллургия меди М 1974 Металлургия меди никеля кобальта 2 изд, ч 1 М 1977 Онаев И А Жакибаев Б К, Медь в истории цивилизации А А 1983 Ванюков А В Уткин Н И Комплексная переработка медного и никелевого сырья М , 1988 Ванюков А В [и др] Плавка в жидкой ванне М 1988 Подчанова В Н Симонова Л Н Медь М 1990 *С С Набойченко*

МЕДЬОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь C—Cu Наиб изучены производные одновалентной меди CuR, где R – Alk, Ar, R′CH=CH, R C≡C Они, как правило, представляют собой желтые или красные в-ва полимерного строения CuAlk не раств в орг р-рителях, CuAr и ацетилениды Cu растворяются в большинстве орг р-рителей Наиб термич устойчивостью обладают CuC≡CR (в отличие от CuC_2 они невзрывчаты), наименьшей – CuAlk, быстро разлагающиеся выше 0 °C CuAr постепенно разлагаются при комнатной т-ре и быстро – при 70–100 °C С введением атома фтора термич устойчивость М с возрастает Направление термич разложения CuR зависит от природы R если R Alk, образуются своб радикалы R˙ или происходит диспропорционирование на алкен и алкан, если R – Ar или винил образуются R—R Вода и протонные к-ты расщепляют CuR с образованием углеводородов На воздухе

М. с. окисляются, при этом CuAlk дают смесь тех же углеводородов, что и при термич. разложении, CuAr – смесь биарилов и фенолов, ацетилениды Cu – димеры соответствующих ацетиленовых соединений. Последняя р-ция применяется в орг. синтезе, причем ацетилениды не выделяются из реакц. смеси (р-ция Глазера):

$$2RC{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl,\ NH_3} 2[RC{\equiv}CCu] \xrightarrow{O_2} RC{\equiv}C-C{\equiv}CR$$

С ацилхлоридами CuR образуют кетоны, с R'Hal – соединения R—R'. М. с. реагируют с иодом и бромом:

$$CuR + Hal_2 \rightarrow RHal + CuHal$$

С алифатич. диазосоединениями CuAr взаимод. по схеме:

$$CuAr + N_2CRR' \xrightarrow{H_2O} ArCHRR' + N_2$$

С металлоорг. соед. CuR дают купраты $Li[CuR_2]$ и $Mg[CuR_2]_2$. Первые благодаря высокой р-римости в эфире и термич. устойчивости находят широкое применение в качестве алкилирующих и арилирующих агентов. В нек-рых случаях они удобнее, чем RLi и RMgX. При окислении кислородом воздуха из купратов с хорошим выходом получают R—R, где R – Ar, RCH=CH или Alk. Купраты гладко присоединяются к алленам и ацетиленам, р-ция протекает региоселективно и стереоспецифично. CuR получают гл. обр. переметаллированием из солей Cu(I) и литий-, магний- или цинкорг. соединений. Перфторалкильные М. с. образуются при взаимод. перфторалкилиодидов с медной бронзой. Соед. CuC≡CR получают р-цией соответствующих ацетиленов с аммиачным р-ром соли Cu(I).

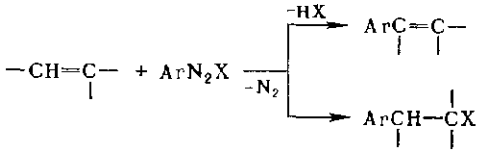
Образование CuC≡CH используют для определения ацетилена и его выделения из смесей, для отделения Cu от As, Zn и Cd. Ацетиленид Cu(I) – катализатор полимеризации этилена и пропилена, а также сополимеризации этилена с изобутиленом и 1-бутеном.

Известны также орг. соед. Cu(II) и Cu(III), в частности карбид меди CuC_2, а также нек-рые π-комплексы.

Лит Несмеянов А. Н., в кн. Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, кн. 1, М., 1974, с. 11–60; Jukes A. E., в кн. Advances in organometallic chemistry, v. 12, N. Y., 1974, p. 215–322.

О. А. Птицына

МЕЕРВЕЙНА РЕАКЦИЯ, введение арильной группы в непредельные соед. при их взаимод. с солями арилдиазония (обычно с хлоридами). Р-ция может осуществляться в результате замещения атома H при ненасыщ. атоме углерода на арил (арилирование) или путем присоединения к кратной связи арила и галогена (т. наз. галогенарилирование) или др. остатка к-ты, напр.:



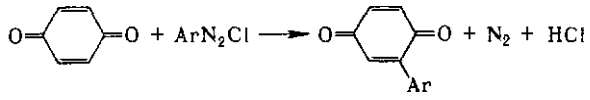
X = Cl, Br, SO_3H

Процесс проводят обычно в водно-ацетоновой среде (1 : 1) при т-ре от −5 до 40 °С в присут. CuCl или $CuCl_2$ (последняя в условиях р-ции восстанавливается до CuCl).

Соед., кратная связь к-рых активирована электроноакцепторными группами, в М. р. более реакционноспособны. Ароматич. α, β-непредельные карбоновые к-ты при арилировании, как правило, декарбоксилируются, образуя стильбены, напр.:

$$Ar'CH{=}CHCOOH + ArN_2Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow Ar'CH{=}CHAr + N_2 + HCl + CO_2$$

Особенно легко (в отсутствие кат.) арилируются бензохиноны с образованием моноарил-*п*-бензохинонов, выходы к-рых достигают 90%:

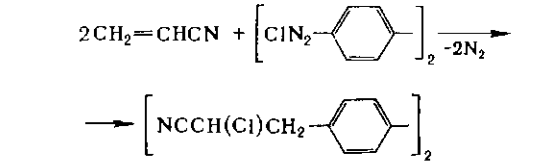


Аналогично арилируется ферроцен.

Винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, стирол легко образуют хлорарилпроизводные, к-рые количественно дегидрохлорируются основаниями, превращаясь в арилпроизводные, напр.:

$$CH_2{=}CHCN + ArN_2Cl \xrightarrow[-N_2]{} ArCH_2CHClCN \xrightarrow[-HCl]{\text{основание}}$$
$$\rightarrow ArCH{=}CHCN$$

бис-Диазосоединения реагируют с двумя молекулами ненасыщ. соед., напр.:

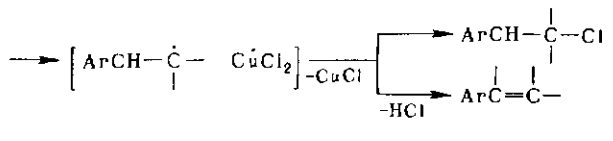


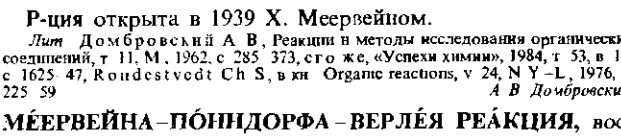
Сопряженные диены (дивинил, изопрен, хлоропрен и др.) хлорарилируются в положения 1 и 4. Образующиеся при этом 1-хлор-4-арил-2-бутены при дехлорировании основаниями с хорошим выходом превращ. в 1-арил-2,3-бутадиены, напр.:

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + ArN_2Cl \xrightarrow[-N_2]{}$$
$$\rightarrow ArCH_2CH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{} ArCH{=}CHCH{=}CH_2$$

Побочные р-ции: замена диазогруппы атомом галогена, восстановит. отщепление N_2, дезаминирование, образование ArN=NAr и смолистых продуктов.

Механизм М. р. включает свободнорадикальное присоединение к кратной связи $Ar^{\cdot}$ и $X^{\cdot}$, возникающих при гомолитич. распаде тройного комплекса, к-рое инициируется, как предполагают, в результате происходящего в нем окислит.-восстановит. процесса, напр.:





Р-ция открыта в 1939 Х. Меервейном.

Лит Домбровский А. В., Реакции и методы исследования органических соединений, т. 11, М., 1962, с. 285–373, его же, «Успехи химии», 1984, т. 53, в. 10, с. 1625–47; Rondestvedt Ch. S., в кн. Organic reactions, v. 24, N. Y.–L., 1976, p. 225–59.

А. В. Домбровский

МЕЕРВЕЙНА–ПОННДОРФА–ВЕРЛЕЯ РЕАКЦИЯ, восстановление альдегидов и кетонов до спиртов в присут. алкоголятов Al:

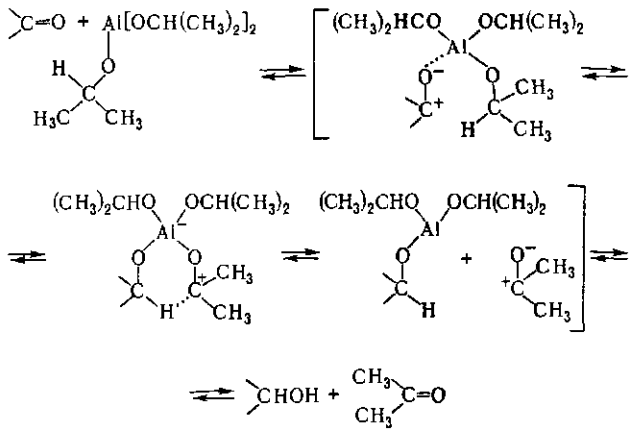
$$RR'CO + R''_2CHOH \underset{}{\overset{(R''_2CHO)_3Al}{\rightleftharpoons}} RR'CHOH + R''_2CO$$

Р-цию чаще всего проводят нагреванием карбонильного соед. с изопропилатом Al в р-ре безводного изопропанола, реже – бензола или толуола. Р-ция обратима (обратное превращ. наз. *Оппенауэра реакцией*), равновесие сдвигается вправо при непрерывной отгонке образующегося кетона. Для увеличения скорости р-ции и уменьшения количества

побочных продуктов обычно используют избыток алкоголята Al.

В р-цию вступают алифатич. и ароматич. карбонильные соединения. Альдегиды восстанавливаются легче кетонов. Электронодонорные заместители увеличивают скорость р-ции. При восстановлении кетонов, содержащих аминогруппы, к-рые могут образовывать комплекс с солями Al, более эффективным оказывается восстановление в присут. пропилата Na. Для восстановления α-бромкетонов в бромгидрины (протекающего при низких т-рах) рекомендуется использовать $AlCl_2OR$. М.–П.–В. р. селективна, связи C=C, сложноэфирные и нитрогруппы, а также галогензаместители восстановлению не подвергаются.

Предполагают, что М.–П.–В. р. осуществляется через образование комплекса между изопропилатом Al и карбонильным соед., гидридное перемещение, элиминирование ацетона из комплекса и алкоголиз смешанного алкоголята:



Гидрид-ион присоединяется к карбонильному соед. обычно с пространственно менее затрудненной стороны. Так, при восстановлении циклогексанонов основной продукт р-ции соответствующий аксиальный спирт. Наряду с восстановлением по вышеуказанному механизму, может протекать конкурирующая р-ция с образованием переходного состояния, включающего два моля алкоголята.

Модификация М.–П.–В. р.– высокоселективное восстановление альдегидов спиртом в присут. безводного Al_2O_3, напр.:

$$RCO(CH_2)_8CHO \xrightarrow[изо\text{-}C_3H_7OH]{Al_2O_3} RCO(CH_2)_8CH_2OH$$

М.–П.–В. р. широко применяется в орг. синтезе. Р-ция открыта Х. Меервейном в 1925 и независимо А. Верлеем в 1925 и В. Понндорфом в 1926.

Лит. Уайлдс А. Л., в кн.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 2, М., 1950, с. 194–243

Е. Г. Тер-Габриэлян

МЕЖГАЛОГЕ́ННЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, соединения разл. галогенов между собой. Обычно имеют состав XY_n, где $n = 1, 3, 5$ или 7. Помимо *галогенфторидов* к ним относятся BrCl, ICl, IBr, $BrCl_3$, ICl_3 и Br_3Cl (см. табл.). Наиб. устойчивы моногалогениды XY (кроме фторидов Br и I). В жидкой фазе М. с. подвергаются частичной самоионизации. По хим. св-вам они близки к *галогенам*. Раств. в воде с частичным или полным гидролизом, напр. по р-циям:

$$BrCl + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOBr$$

$$2ICl_3 + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + ICl_2^- + 4Cl^- + 6H^+$$

Раств. в р-рах хлоридов металлов с образованием устойчивых полигалогенид-ионов:

$$BrCl + Cl^- \rightleftarrows BrCl_2^-$$

$$ICl_3 + Cl^- \rightleftarrows ICl_4^-$$

СВОЙСТВА МЕЖГАЛОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Показатель	BrCl	ICl	IBr	ICl_3
Т пл., °С	66	27,2 (α-форма) 13,9 (β-форма)	41	101 (16 кПа)
Т кип., °С	ок. 5 (с разл.)	~ 100	116 (с разл.)	
d_4^0		3,85 (α-форма) 3,66 (β-форма)	4,4157	3,1105*
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль**	14,8	17,4	40,8	89,3
C^0_p, Дж/(моль К)**	35,0	35,5	36,5	102,5 (330 К)
S^0_{298}, Дж/(моль К)**	239,9	247,4	258,7	169,0

* d_4^{15} ** Для твердого в-ва в случае ICl_3, для газа в остальных случаях

Раств. в орг. р-рителях. Моногалогениды раств. в $AsCl_3$, SO_2, $SOCl_2$, ледяной уксусной к-те.

М. с. могут быть донорами или акцепторами галогенид-ионов. С галогенидами щелочных металлов образуют соли с анионами $BrCl_2^-$, ICl_2^-, IBr_2^-, ICl_4^-, $I_2Cl_3^-$, напр.

$$ICl_3 + KCl \rightarrow K[ICl_4]$$

С к-тами Льюиса ($AlCl_3$, $SbCl_5$ и др.) дают соли с катионами I_2Cl^+, ICl_2^+ и др., напр.:

$$ICl_3 + AlCl_3 \rightarrow [ICl_2][AlCl_4]$$

$$2ICl + AlCl_3 \rightarrow [I_2Cl][AlCl_4]$$

Известны также политалогенид-ионы Br_2Cl^-, I_2Br^-, $IBrCl^-$, $IBrF^-$, ICl_3F^-, ICl_4^- и др. См. также *Полигалогениды*.

Получают М. с. из элементов при комнатной или более низкой т-ре, в р-рителях или без них. Тригалогениды (кроме трифторидов) получают под давлением или в микроволновом разряде. М. с. применяют в орг. синтезе.

Хлорид брома BrCl – желтый газ; образуется как побочный продукт при получении Br_2 из прир. рассолов. Хлорид иода ICl – кристаллы; существует в двух модификациях: моноклинной сингонии (пространств. группа $P2_1/c$, $z = 8$). Для рубиново-красной α-формы: $a = 1{,}1260$ нм, $b = 0{,}438$ нм, $c = 1{,}190$ нм, $\beta = 119{,}5°$; для красно-коричневой β-формы: $a = 0{,}8883$ нм, $b = 0{,}8400$ нм, $c = 0{,}7568$ нм, $\beta = 91{,}35°$. Реагент для определения иодного числа.

Бромид иода IBr – кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}4903$ нм, $b = 0{,}6993$ нм, $c = 0{,}8931$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Ccm2_1$). Трихлорид иода ICl_3 – желтые кристаллы с триклинной решеткой ($a = 0{,}571$ нм, $b = 1{,}088$ нм, $c = 0{,}548$ нм, $\alpha = 130{,}83°$, $\beta = 80{,}85°$, $\gamma = 108{,}50°$, $z = 2$); разлагается ок. 60 °С на ICl и Cl_2.

Лит. см. при ст. *Галогены*.

Э. Г. Раков

МЕЖДУНАРО́ДНАЯ СИСТЕ́МА ЕДИНИ́Ц (франц. Système International d'Unités, сокр. SI, в рус. транскрипции – СИ), система единиц физ. величин, принятая 11-й Генеральной конференцией по мерам и весам (Париж, 1960). В СССР введена с 1980; с 1982 действует внутрисоюзный стандарт (ГОСТ 8.417–81). Цели создания М. с. е.: 1) замена возникшей на базе метрич. системы мер (в основе лежат две единицы: длины – метр и массы – килограмм; разработана во Франции в кон. 18 в.) сложной совокупности разл. систем единиц (электростатической – СГСЭ, технической – МКГСС, мех. величин – МКС и др.) и отд. внесистемных единиц; 2) упрощение нользования единицами.

СИ включает три группы единиц (см. т. 1, с. 8): основные (метр, килограмм, секунда, амнер, кельвии, кандела, моль), дополнительные (радиан, стерадиан) и производные. Первые три осн. единицы (метр, килограмм, секунда) позволяют образовывать когерентные (см. ниже) производиые единицы всех мех. величин, остальные служат для образования производных единиц величин, имеющих др. природу: ампер для электрич. и магн. величин, кельвин – для тепловых, кандела – для световых, моль – для величин в области химии и мол. физики.

Кроме СИ используются разл. внесистемные единицы физ. величин, не входящие ни в одну из существующих систем единиц и подразделяющиеся на независимые (определяются без помощи др. единиц, напр. градус Цельсия) и произвольно выбранные, но выражаемые нек-рым числом иных единиц (напр., атмосфера, лошадиная сила). Ряд внесистемных единиц, применяемых наравне с единицами СИ, представлен в т. 1 (см. с. 9), а нек-рые единицы, подлежащие за отдельными исключениями изъятию, – в таблице.

Для выражения больших или малых значений физ. величин применяют кратные либо дольные единицы, к-рые соотв. больше или меньше в целое число раз отвечающих им исходных величин. В СИ приняты десятичные кратные и дольные единицы, образуемые с помощью множителей и приставок (см. т. 1, с. 9). Нек-рые соотношения между

НЕКОТОРЫЕ ВНЕСИСТЕМНЫЕ ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ПОДЛЕЖАЩИЕ ИЗЪЯТИЮ*

Величина	Наименование	Единица, обозначение		Значение в единицах СИ, кратных и дольных от них
		международное	русское	
Длина	ангстрем	Å	Å	10^{-10} м(точно) ≈ ≈ 0,1 нм ≈ 100 пм
Масса	центнер**	q	ц	100 кг (точно)
Частота вращения	оборот в секунду**	r/s	об/с	1 с$^{-1}$ (точно)
	оборот в минуту**	r/min	об/мин	1/60 с$^{-1}$ (точно) ≈ ≈ 0,016667 с$^{-1}$
Сила, вес	тонна-сила	tf	тс	9,80665 кН (точно)
	килограмм-сила	kgf	кгс	9,80665 Н (точно)
	грамм-сила	gf	гс	9,80665 мН (точно)
	дина	dyn	дин	10^{-5} Н
Давление	килограмм-сила на квадратный сантиметр	kgf/cm^2	кгс/см^2	98,0665 кПа (точно)
	бар	bar	бар	100 кПа (точно)
	миллиметр водяного столба	mmH_2O	мм вод.ст.	9,80665 Па
	миллиметр ртутного столба	mmHg	мм рт.ст.	133,322 Па
Работа, энергия	эрг	erg	эрг	10^{-7} Дж
Мощность	лошадиная сила		л.с.	735,499 Вт
Динамич. вязкость	килограмм-сила-секунда на квадратный метр	kgf·s/m^2	кгс·с/м^2	9,80665 Па·с (точно)
	пуаз	P	П	10^{-1} Па·с
Кинематич. вязкость	стокс	St	Ст	10^{-4} м^2/с
	сантистокс	cSt	сСт	10^{-6}м^2/с=1мм^2/с
Кол-во теплоты	килокалория	kcal	ккал	4,1840 кДж (точно)
	калория	cal	кал	4,1840 Дж (точно)
Уд. газовая постоянная	килограмм-сила-метр на килограмм-градус Цельсия	kgf·m/ /(kg·°C)	кгс·м/ /(кг·°C)	9,80665 Дж/ /(кг·К) (точно)
Уд. электрическое сопротивление	ом-квадратный миллиметр на метр	Ω·mm^2/m	Ом·мм^2/м	10^{-6} Ом·м
Магн. поток	максвелл	M	Мкс	10^{-8} Вб
Магн. индукция	гаусс	Gs	Гс	10^{-4} Тл
Напряженность магн. поля	эрстед	Oe	Э	$(10^3/4\pi)$А/м ≈ ≈ 79,5775 А/м
Активность нуклида в радиоактивном источнике	кюри	C	Ки	$3{,}700\cdot10^{10}$ Бк (точно)
Экспозиционная доза фотонного излучения	рентген	R	Р	$2{,}58\cdot10^{-4}$ Кл/кг (точно)
Поглощенная доза излучения	рад	rad	рад	0,01 Гр

* Внесистемные единицы давления 1 ат (техн. атмосфера) = 1 кгс/см^2 = = 98,0665 кПа и 1 атм (физ. атмосфера), равная атм. давлению 760 мм рт. ст., или 1 атм = 1,0332 кгс/см^2 = 101,325 кПа, а также 1 мк (устар. наименование дольной единицы длины – микрометра) не подлежат применению в СИ. ** Единицы, временно допускаемые к применению до принятия международного соглашения.

единицами однородных физ. величин (длины, плотности, силы, давления, энергии, кол-ва теплоты и электричества, напряженности магн. поля и др.) приведены в т. 1 (с. 9–12).

Достоинства М. с. е.: 1) универсальность (распространяется на все области науки, техники и народного хозяйства); 2) унификация единиц для всех видов измерений мех., тепловых, электрич., магн., акустич., световых, в области химии и иных физ. величин; 3) удобные для практики размеры основных, дополнительных и производных единиц (м^2, м^3, Гц, м/с, м/с^2, Вт, Кл, В, Ом и др.); 4) когерентность, или согласованность (отсутствие коэф. пропорциональности в ур-ниях, по к-рым образуются производные единицы); 5) простота записи расчетных ф-л, в к-рые не требуется вводить переводные коэф.; 6) устранение разнобоя и путаницы в единицах физ. величин (особенно четкое разграничение единиц массы, силы и веса, массы и кол-ва в-ва) вследствие устранения множественности системных и внесистемных единиц (напр., вместо большого числа единиц давления принята одна – паскаль); 7) облегчение обучения; 8) лучшее взаимопонимание при дальнейшем развитии внеш. научно-техн. и экономич. связей.

М. с. е., несмотря на нек-рые недостатки и неудобства применения в спец. областях науки и техники, получает все большее распространение. На единицы СИ перешло большинство европейских стран, внедряют эту систему страны, традиционно применявшие британские единицы мер (Великобритания, США, Канада, Австралия и др.).

Лит.: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 1, полутом 2, М., 1979; Стоцкий Л. Р., Физические величины и их единицы. Справочник, М., 1984; Широков К. П., Богуславский М. Г., Международная система единиц, М., 1984; Ершов В. С., Внедрение Международной системы единиц. Справочное пособие, М., 1986.

МЕЖДУНАРО́ДНЫЙ СОЮЗ ТЕОРЕТИ́ЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНО́Й ХИ́МИИ (ИЮПАК; International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), международная неправительств. организация, входящая в Международный совет научных союзов. Создан в 1919. Членами ИЮПАК являются научные учреждения (академии наук, научно-исследоват. советы, хим. об-ва) 44 стран (1991), в т. ч. АН СССР (с 1930). В последней для координации связей с ИЮПАК организован Национальный комитет советских химиков. В ИЮПАК входят также ок. 172 пром. фирм из 21 страны и ок. 34 международных объединений по отдельным областям химии и смежных дисциплин. В ИЮПАК 7 отделений (физ., неорг., орг., макромол., аналит., прикладной, клинич. химии) и 1 секция (мед. химии), включающие специализир. комиссии и рабочие группы; 7 постоянных комитетов, 2 редколлегии и т. д. – всего св. 80 подразделений, в к-рых занято ок. 1500 специалистов разных стран, ведущих работу по 350 международным проектам. Штаб-квартира – в Оксфорде (Великобритания). Высший руководящий орган ИЮПАК – Совет, проводящий каждые два года Генеральные ассамблеи, где избирается сроком на два года вице-президент, к-рый становится президентом Союза на след. двухлетний период.

Осн. задача ИЮПАК – координация исследований, требующих международного согласования, контроля и стандартизации. Гл. ф-ции: разработка общих принципов и правил номенклатуры в-в, терминологии, символики, единиц измерений, используемых в химии; создание эталонов и стандартных методов для научных исследований (напр., по химии твердого тела и полимеров), хим. произ-в (напр., примесей в сточных водах), с. х-ва (напр., принципов произ-ва кормовой биомассы), медицины (напр., контроль содержания следов токсичных металлов в крови и тканях живых организмов); сбор, критич. оценка и публикация точных количеств. данных в области химии и хим. технологии; создание банков и баз хим. данных для ЭВМ; выработка рекомендаций по вопросам хим. образования; проведение международных научных симпозиумов, конференций и конгрессов (до 30 ежегодно). Так, с 1978 проходят конференции по программе «Химические исследования для нужд человечества» (КЭМРОН; Chemical Research Applied to World

Needs–CAMRON). На них вырабатываются рекомендации по след. проблемам: будущие источники орг. ресурсов, хим. и биол. переработка нетрадиционных видов сырья, роль химии в здравоохранении и снабжении человечества продуктами питания, химия и ресурсы Мирового океана и химия атмосферы, материалы для техники будущего (энергетика, транспорт, ср-ва связи). С 1989 разрабатываются проблемноориентир. программы (межотделенческие): «Химия и окружающая среда», «Перспективные материалы», «Химия и бионауки», «Химия–21-му веку».

ИЮПАК выпускает труды конференций и др. международных совещаний, рекомендации комиссий (напр., Номенклатурные правила по химии, т. 1–6, М., 1979–88), монографии (напр., по электрохимии), обзоры (напр., по прикладной химии), справочники (напр., «Данные о растворимости»), таблицы (напр., периодич. система хим. элементов, уточненные атомные массы, термодинамич. св-ва в-в, спектральные характеристики) и др. ИЮПАК издает журналы: «Теоретическая и прикладная химия» («Pure and Applied Chemistry»), «Международная химия» («Chemistry International»; до 1979 выходил под назв. «IUPAC Information Bulletin»), «Международные новости химического образования» («International Newsletter on Chemical Education»).

Лит. Самойлова З. Е., «Мир науки», 1986, № 2, с. 33–34

З. Е. Самойлова

МЕЖКРИСТАЛЛИ́ТНАЯ КОРРО́ЗИЯ, преимущественное разрушение поликристаллич. металлич. материала вдоль границ микрокристаллов (зерен). При незначит. общих коррозионных потерях разрушение проникает на большую глубину и сопровождается снижением прочности и пластичности материала, что в конечном счете приводит к выходу из строя всей конструкции. М. к. подвержены мн. сплавы на основе Fe (в т. ч. ферритные, аустенитные, аустенитно-ферритные и др. стали), Ni, Al и др. материалы, имеющие, как правило, неоднородную структуру. М. к.–электрохим. процесс, обусловленный тем, что твердый р-р может расслаиваться с образованием по границам зерен фаз, обогащенных к.-л. компонентом материала (т. наз. избыточные фазы), а участки, непосредственно прилегающие к границам зерен, оказываются обедненными этим компонентом (обедненные зоны). Под действием той или иной агрессивной среды происходит избирательное анодное растворение либо самих избыточных фаз, либо соседних с ними обедненных зон.

Наиб. склонность к М. к. наблюдается в тех случаях, когда избыточные фазы на границах зерен соприкасаются, образуя непрерывные цепочки. Напр., для коррозионностойких сталей основной причиной М. к. является выделение вдоль границ зерен фаз, обогащенных Cr, гл. обр. карбидов на основе Cr. Соседние зоны, обедненные Cr, переходят в пассивное состояние при более положит. значениях потенциала, чем фазы с избытком Cr (см. *Пассивность металлов*). В результате в слабоокислит. средах (т. е. при потенциалах, соответствующих переходу сталей из активного состояния в пассивное) обедненные Cr зоны остаются электрохимически активными и раств. с более высокими скоростями, чем фазы, обогащенные Cr. В сильноокислит. средах (т. е. при потенциалах, соответствующих области перепассивации) развитие М. к. обусловлено избират. растворением самих избыточных фаз. Оно ускоряется, если в этих фазах имеются легирующие элементы, легко подвергающиеся перепассивации (Mo, W, V), или элементы с низкой коррозионной стойкостью (Mn, Cu). Одной из причин М. к. пром. материалов м. б. сегрегация по границам зерен технол. примесей; этим объясняется, напр., М. к. закаленных аустенитных коррозионностойких сталей, содержащих примеси P, Si и др., в сильноокислит. средах.

Склонность к М. к. при прочих равных условиях (в одной и той же среде, при одинаковом электродном потенциале и т. п.) зависит от режимов термич. обработки металла и обработки давлением, поскольку эти режимы во многом определяют состав и морфологию выделяющихся по границам зерен избыточных фаз, а также состав и кол-во сегрегированных там примесных элементов.

Стойкость материала против М. к. повышают выбором режима термообработки, снижением содержания примесей, легированием элементами, предотвращающими образование нежелательных избыточных фаз по границам зерен.

Лит. Колотыркин Я. М., Каспарова О. В., в кн.: Итоги науки и техники, сер. Коррозия и защита от коррозии, т. 6, М., 1978, с. 180–217, Княжева В. М., в кн.: Новые достижения в области теории и практики противокоррозионной защиты материалов, М., 1981, с. 49–71; Кеше Г., Коррозия металлов, пер. с нем., М., 1984; Cihal V., Intergranular corrosion of steels and alloys, Amst., 1984 (Materials science monographs, v. 18).

О. В. Каспарова

МЕЖМОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЯ, взаимод. молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых хим. связей. М. в. определяет отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и мол. кристаллов. От М. в. зависят мн. структурные, спектральные, термодинамич., теплофиз. и др. св-ва в-в. Появление понятия М. в. связано с именем Й. Д. Ван-дер-Ваальса, к-рый для объяснения св-в реальных газов и жидкостей предложил в 1873 ур-ние состояния, учитывающее М. в. (см. *Ван-дер-Ваальса уравнение*). Поэтому силы М. в. часто называют ван-дер-ваальсовыми.

Виды М. в. Основу М. в. составляют кулоновские силы взаимод. между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. В экспериментально определяемых св-вах в-ва проявляется усредненное взаимод., к-рое зависит от расстояния R между молекулами, их взаимной ориентации, строения и физ. характеристик (*дипольного момента, поляризуемости* и др.). При больших R, значительно превосходящих линейные размеры l самих молекул, вследствие чего электронные оболочки молекул не перекрываются, силы М. в. можно достаточно обоснованно подразделить на три вида–электростатические, поляризационные (индукционные) и дисперсионные. Электростатич. силы иногда называют ориентационными, однако это неточно, поскольку взаимная ориентация молекул может обусловливаться также и поляризац. силами, если молекулы анизотропны.

При малых расстояниях между молекулами ($R \sim l$) различать отдельные виды М. в. можно лишь приближенно, при этом, помимо названных трех видов, выделяют еще два, связанные с перекрыванием электронных оболочек,–обменное взаимодействие и взаимодействия, обязанные переносу электронного заряда. Несмотря на нек-рую условность, такое деление в каждом конкретном случае позволяет объяснять природу М. в. и рассчитать его энергию.

Энергия электростатического взаимодействия $V_{эл\text{-}ст}$ представляет собой энергию кулоновского взаимод., вычисленную в предположении, что распределение зарядовой плотности отвечает изолир. молекулам ($R = \infty$). В общем случае электрич. потенциал вокруг молекулы изменяется не только по абс. величине, но и по знаку. Если взаимная ориентация двух молекул такова, что область положит. потенциала одной из них приблизительно совпадает с областью, в к-рой локализован отрицат. заряд другой, то $V_{эл\text{-}ст} < 0$, т. е. электростатич. взаимод. молекул ведет к их притяжению. При $R \gg l$ энергия $V_{эл\text{-}ст}$ становится равной сумме энергий взаимод. мультиполей (диполей, квадрупо-лей и т. д.); для полярных молекул главный вклад дает обычно диполь-дипольное взаимодействие. Его энергия $V_{дип\text{-}дип}$ может иметь разный знак в зависимости от ориентации диполей. При ориентации молекул А и В, соответствующей минимуму энергии взаимод., $V_{дип\text{-}дип} = -2p_A p_B/R^3$, где p_A и p_B–дипольные моменты молекул А и В соответственно. В газовой фазе, где молекулы почти свободно вращаются, более вероятны такие их взаимные ориентации, к-рые отвечают притяжению диполей. При этом средняя энергия взаимод. равна:

$$V_{дип\ дип} = -2p_A^2 p_B^2/3kTR^6, \qquad (1)$$

где T–абс. т-ра, k–постоянная Больцмана. При фиксированной ориентации молекул, напр. в твердом теле, $V_{дип\ дип}$ слабо зависит от T и изменяется пропорционально R^{-3}. Если

взаимодействующие молекулы обладают квадрупольными или более высокого порядка электрич. моментами, в выражение для $V_{эл\text{-}ст}$ входят также слагаемые, отвечающие взаимод. этих мультиполей. По этой причине, в частности, энергетически наиб. выгодная ориентация молекул может отличаться от оптимальной ориентации их дипольных моментов.

Поляризационное взаимодействие обусловлено деформацией электронной оболочки одной молекулы под влиянием электрич. поля другой, что всегда приводит к понижению энергии (притяжению молекул). При больших расстояниях между нейтральными молекулами главный вклад в поляризац. энергию $V_{пол}$ даст взаимод. постоянного диполя полярной молекулы с индуцированным диполем другой. Поэтому это взаимод. иногда называют индукционным. Согласно ф-ле Дебая,

$$V_{пол} = -(p_A^2\alpha_B + p_B^2\alpha_A)/R^6, \qquad (2)$$

где α_A и α_B – средние статич. поляризуемости молекул A и B соответственно. Если поляризуемости молекул анизотропны, то в выражении для $V_{пол}$ появляются дополнит. члены, зависящие от взаимной ориентации молекул.

М. в., связанное с переносом электронного заряда с одной молекулы на другую, близко по физ. смыслу к поляризац. М. в. Перенос заряда происходит при перекрывании электронных оболочек молекул, если их сродство к электрону различно. Перенос заряда можно наглядно рассматривать как «далеко зашедшую» поляризацию, однако энергия М. в., связанного с переносом заряда, $|V|_{п.з.}$ по своему абс. значению существенно меньше $|V_{пол}|$ и очень быстро (экспоненциально) стремится к нулю с увеличением R. Строго разделить вклады поляризации и переноса заряда в энергию М. в. затруднительно, поэтому часто вычисляют суммарную величину, обозначаемую просто $V_{пол}$.

Дисперсионное М. в. определяется корреляцией движения электронов двух взаимодействующих молекул, в результате чего среднее расстояние между электронами этих молекул несколько увеличивается. Это приводит к уменьшению энергии их взаимодействия, т. е. к притяжению молекул. Дисперсионное взаимод. имеет универсальный характер: оно существует между любыми молекулами. Энергия дисперсионного взаимод. $V_{дисп}$ двух атомов или сферически симметричных молекул при $R \gg l$ приближенно описывается ф-лой Лондона:

$$V_{дисп} = -3\alpha_A\alpha_B I_A I_B/2(I_A + I_B)R^6, \qquad (3)$$

где I_A и I_B – потенциалы ионизации молекул A и B соответственно. Для молекул иной формы зависимость $V_{дисп}$ от R и от их физ. характеристик оказывается более сложной (подробнее см. *Дисперсионное взаимодействие*). При близких расстояниях ($R \sim l$) дисперсионное М. в. усложняется и обычно наз. корреляционным. Его энергия $V_{корр}$ м. б. вычислена методами квантовой химии. При сверхдальних расстояниях между молекулами (порядка 100 нм) на их взаимод. начинает сказываться конечность скорости распространения электрич. сигнала (скорости света), в силу чего заряды взаимод. не мгновенно, а с нек-рым запаздыванием; $V_{дисп}$ оказывается пропорциональным R^{-7}.

Энергия обменного взаимодействия молекул $V_{обм}$ обусловлена тем, что в соответствии с принципом Паули в одном и том же квантовом состоянии не могут находиться два электрона с одинаковыми спинами. Вследствие этого электронная плотность в пространстве между молекулами при перекрывании их электронных оболочек уменьшается (подробнее см. *Обменное взаимодействие*).

Полная энергия М. в., или межмолекулярный потенциал, V приблизительно равняется сумме вкладов отдельных видов М. в.:

$$V = V_{эл\text{-}ст} + V_{пол} + V_{дисп} + V_{обм}. \qquad (4)$$

При $R \gg l$ последний член обращается в нуль, а первые три можно вычислить по ф-лам (1) (3). При малых расстояниях между молекулами эти ф-лы, строго говоря, не пригодны для количеств. определения V, однако во мн. случаях они дают правильную качеств. картину М. в. Если обе или одна из молекул имеет электрич. заряд, то ф-ла (4) остается в силе, однако каждое слагаемое изменится и будет отражать действие дополнит. заряда одной молекулы на другую.

При нек-ром расстоянии $R = R_e$ и подходящей взаимной ориентации молекул A и B силы притяжения становятся равными силам отталкивания, потенциал $V(R)$ имеет минимум и система находится в равновесии. Если при этом глубина потенц. ямы больше нулевой энергии межмол. колебания, то молекулы образуют устойчивый комплекс (ассоциат), что подтверждается спектральными данными. Расчеты показывают, что в тех случаях, когда молекулы полярны (или имеют электрич. заряд), наибольший по абс. величине вклад в энергию притяжения при $R \approx R_e$ дает $V_{эл\text{-}ст}$. Величина $V_{обм}$ того же порядка, но она приводит к отталкиванию молекул. Вклады $V_{пол}$ и $V_{дисп}$ составляют при этом, как правило, от 20 до 40% суммарной энергии притяжения; $V_{дисп}(V_{корр})$ играет существ. роль только для М. в. неполярных или слабо полярных молекул (с малым дипольным моментом). Типичная зависимость от R полной энергии взаимод. полярных молекул и отдельных ее вкладов приведена на рис. 1 для димера воды.

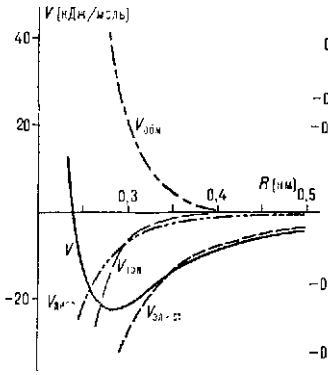


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии V для димера воды; R – расстояние между атомами кислорода. $V_{эл\text{-}ст}$, $V_{пол}$, $V_{дисп}$ и $V_{обм}$ – энергии электростатического, поляризационного, дисперсионного и обменного взаимодействий соответственно.

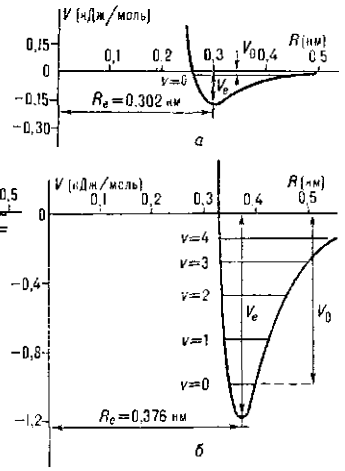


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии V для димеров He·Ne (*а*) и Ar·Ar (*б*); R – расстояние между атомами; V_0 – энергия диссоциации, V_e – глубина потенциальной ямы, v – колебат. квантовое число.

В зависимости от энергии диссоциации различают слабые и сильные мол. комплексы. Наименее устойчивые комплексы, наблюдаемые при низких т-рах, образуют атомы инертных газов. Так, энергия диссоциации комплекса He·Ne равна 0,02 кДж/моль, комплекса Ar·Ar – 1,0 кДж/моль (рис. 2). Низкую энергию диссоциации (1–10 кДж/моль) имеют также комплексы неполярных молекул, напр. $(H_2)_2$, $(N_2)_2$, $(C_2H_4)_2$, бензол·$(Hal)_2$ и др. Более устойчивые комплексы образуются полярными молекулами. Примером очень прочного ассоциата может служить $C_5H_5N \cdot AlBr_3$, энергия диссоциации к-рого равна 190 кДж/моль, т. е. сравнима с энергией хим. связи. В газовой фазе существуют не только димеры $(HF)_2$, $(H_2O)_2$, $HF \cdot H_2O$ и др., но и комплексы из трех и большего числа молекул, напр. $(HF)_3$, $(HF)_6$, $(H_2O)_3$, $(NH_3)_3$. Для таких ассоциатов циклич. структура, как правило, более устойчива, чем цепочечная. Особую группу образуют ион-молекулярные комплексы, напр. $Na^+ \cdot (NH_3)_m$, $F^- \cdot (H_2O)_m$ ($m = 1, 2, \ldots, 6$), для к-рых энергия отрыва одного лиганда составляет от 80 до 150 кДж/моль.

Специфические межмолекулярные взаимодействия. Частный случай М. в. – *водородная связь*. От М. в. полярных молекул, не содержащих атомов H, она в целом не отличает-

сь ни по энергии диссоциации (10–100 кДж/моль), ни по относит. величине разл. вкладов в межмол. потенциал; во всех случаях главный вклад в энергию притяжения дает $V_{эл\text{-}ст}$ (кривая на рис. 1 относится к Н-связи HO—H...OH_2). Специфично для водородной связи сильное взаимод. разл. колебат. степеней свободы в комплексах. Это приводит, в частности, к длинноволновому смещению и уширению ИК полосы АН-группы (напр., О—Н).

Важный вид мол. комплексов – комплексы с переносом заряда. В их основном квантовом состоянии перенос электронного заряда не более, чем при обычных видах М. в., однако при возбуждении происходит значит. перенос заряда от одной молекулы (донора) к другой (акцептору); в спектре поглощения появляется дополнит. полоса в ближней УФ области. Пример – мол. комплексы иода (акцептор) с аминами NR_3. ИК спектры комплексов с переносом заряда сходны со спектрами комплексов с водородной связью.

Мол. комплексы образуются и при т. наз. резонансном взаимодействии. Оно возникает, как правило, между одинаковыми молекулами, если сначала (при $R \gg R_e$) одна из них находится в возбужденном состоянии, а другая – в основном состоянии. При сближении молекул возникают два возбужденных уровня энергии, смещенных в разные стороны по отношению к энергии исходного возбужденного состояния. Величину этого сдвига называют резонансной энергией. Энергия ниж. уровня часто имеет минимум при нек-ром R, что соответствует образованию квазиравновесного комплекса (димера) в возбужденном состоянии (рис. 3).

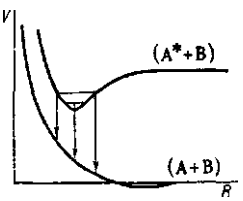


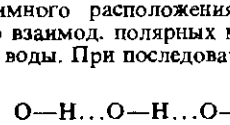
Рис. 3. Кривые потенциальной энергии V для эксимера; (A + B) – основное состояние, (A + B) – первое электронно-возбужденное состояние. Стрелки указывают пути излучат перехода из верхнего состояния в нижнее.*

Такой комплекс наз. эксимером. Эксимеры с временами жизни порядка 10^{-8} с наблюдаются, напр., в р-рах красителей. Сходное расположение уровней энергии может возникать и при сближении неодинаковых молекул; образующиеся при этом возбужденные комплексы наз. эксиплексами.

Многочастичные М. в. Для системы, состоящей более чем из двух молекул, полная энергия М. в. отличается от суммы парных взаимодействий (неаддитивность). Так, при взаимод. трех частиц A, B, C энергию М. в. можно записать в след. виде:

$$V = V_{AB} + V_{BC} + V_{AC} + V_{ABC},$$

где первые три слагаемых представляют собой энергии парных М. в., а последний член – энергию тройного М. в., к-рое обусловливает отступление от аддитивности. Влияние многочастичных взаимод. на св-ва в-в обнаруживается экспериментально даже в случае инертных газов. Напр., равновесные расстояния различны в димерах (в газовой фазе) и в кристаллах вследствие неаддитивности обменной и дисперсионной энергий (электростатич. энергия М. в. всегда аддитивна). Наиб. заметно влияние многочастичных взаимод. для комплексов полярных молекул и для ион-молекулярных комплексов. В них неаддитивность М. в. обусловливают гл. обр. поляризационные силы, причем абс. величина и знак отклонения от аддитивности в энергии зависят от взаимного расположения частиц. Механизм многочастичного взаимод. полярных молекул можно пояснить на примере воды. При последоват. расположении трех молекул



молекула B под влиянием диполя молекулы A поляризуется и ее атомы H приобретают дополнит. положит. заряд. Благодаря этому взаимод. B с C становится несколько более сильным, чем при парном взаимодействии. При переходе от газовой фазы, содержащей димеры A·B, к конденсированной фазе величины R_e уменьшаются, а $|V|$ возрастают. Наряду с многочастичным взаимод. в этот эффект дает вклад также парное диполь-дипольное взаимод. молекул, принадлежащих разным димерам. Установлено экспериментально, что, напр., расстояние R_e (F...F) в кристаллах HF меньше на ~10%, а $|V|$ больше на ~39%, чем в газовой фазе; для воды соотв. значения составляют 6% и ~50%.

Модельные межмолекулярные потенциалы. При больших расстояниях между молекулами ($R \gg l$) зависимость потенциала парного М. в. от R определяют методами *возмущений теории*, напр. ф-лы (1)–(3). При расстояниях, близких к равновесному R_e, зависимость V от R м. б. определена численными методами квантовой химии. Вместе с тем для решения мн. практич. задач важно знать аналит. зависимость $V(R)$. Предложено неск. разл. модельных ф-ций. Эти ф-ции должны удовлетворять трем условиям общего характера: 1) при $R = \infty$ $V = 0$, 2) при $R = R_e$ $V(R)$ имеет минимум, 3) при $R < R_e$ V быстро возрастает (отталкивание). Параметры, входящие в выражение для модельного потенциала, выбирают так, чтобы вычисленные с его помощью значения физ. величин, зависящих от М. в., совпадали или были достаточно близки к значениям, определяемым экспериментально.

Одним из распространенных потенциалов является потенциал Морса (Морзе):

$$V(R) = V_e\{\exp[-2\beta(R - R_e)] - 2\exp[-\beta(R - R_e)]\} \quad (5)$$

В него входят три эмпирич. параметра: V_e, β и R_e. Параметр V_e равен глубине потенц. ямы, связанной с энергией диссоциации V_0 мол. комплекса соотношением: $V_e = V_0 + {}^1/_2 h\nu$, где ${}^1/_2 h\nu$ – нулевая энергия межмол. колебаний (ν – частота этих колебаний, h – постоянная Планка) (см. рис. 2); параметр β определяется из условия, чтобы ф-ция (5) давала правильное значение частоты ν; расстояние R_e можно определить, напр., из вращат. микроволнового спектра ассоциата или одним из дифракц. методов.

На больших расстояниях R ф-ция (5) экспоненциально стремится к нулю, тогда как в действительности потенциал М. в. убывает по степенному закону [согласно ф-лам (1)–(3) как R^{-6}]. Эту закономерность отражает потенциал Ленард-Джонса:

$$V(R) = V_e[(R_e/R)^{12} - 2(R_e/R)^6]. \quad (6)$$

Согласно (6), энергия отталкивания возрастает с уменьшением R пропорционально R^{-12}. Квантовохим. расчеты показывают, однако, что энергия должна возрастать приблизительно экспоненциально, как в потенциале Морса. Правильному поведению при $R \to \infty$ и $R \to 0$ удовлетворяет потенциал Букингема:

$$V(R) = ae^{-\lambda R} - bR^{-6}, \quad (7)$$

содержащий эмпирич. параметры a, b и λ.

Приведенные модельные потенциалы не учитывают взаимной ориентации взаимод. частиц. Для расчета взаимод. многоатомных молекул произвольной формы Т. Хиллом, а затем А. И. Китайгородским был разработан метод атом-атомных потенциалов. Согласно этому методу, межмол. потенциал V записывается в виде суммы потенциалов V_{ab} парных взаимод. каждого атома a одной молекулы с каждым атомом b другой, причем V_{ab} выражается к.-л. простой аналит. ф-цией, напр. потенциалом Букингема (7). Для каждой пары валентно не связанных атомов из эксперимента определяют эффективные значения входящих в V_{ab} параметров, к-рые предполагаются универсальными, не зависящими от того, в какие молекулы входит данная пара атомов. Метод применим к мол. кристаллам, полимерам, сложным мол. комплексам. С его помощью рассчитывают конформации мол. изомеров, взаимные расположения моле-

кул в элементарной ячейке, теплоты сублимации кристаллов и др. Приближенность метода заключается, в частности, в том, что многочастичные взаимод. учитываются только косвенно, выбором эффективных значений параметров в атом-атомном потенциале.

Существует ряд методов, позволяющих в простых случаях определять межмол. потенциалы непосредственно из эксперим. данных, не прибегая к модельным потенциалам, напр. по вращательно-колебат. спектрам мол. комплексов, по рассеянию молекул при столкновениях или по данным о вязкости газов.

М в изучают разл. физ. методами, основные из к-рых *молекулярных пучков метод, дифракционные методы*, в частности газовая электронография, масс-спектрометрия повыш. давления, ЯМР, микроволновая спектроскопия, ЯКР, колебат спектроскопия (инфракрасная и комбинац. рассеяния), вакуумная УФ спектроскопия; изучение температурных зависимостей вириальных коэф., коэф. вязкости, диффузии, теплопроводности и др. Важную роль в исследовании М. в. играют расчетные методы *квантовой химии*.

Лит. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Бэрд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, пер с англ., М., 1961, Межмолекулярные взаимодействия; от двухатомных молекул до биополимеров, пер с англ., М., 1981, Каплан И Г., Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, М., 1982; Molecular interactions, ed. by H. Ratajczak, W J. Orville-Thomas, v 1 3, Chichester, 1980–82.
Н Д Соколов

МЕЖФА́ЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ, процесс получения полимеров, происходящий на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, реже – жидкости и газа или твердого в-ва и жидкости. Одной из фаз чаще всего бывает водный р-р мономера, другой – р-р второго мономера в орг. р-рителе По ряду признаков, особенно внешних, к М.п. примыкает эмульсионная, или суспензионная, поликонденсация, проводимая в смеси двух смешивающихся р-рителей в присут неорг. солей или оснований, обусловливающих создание двухфазной системы. По ряду закономерностей М п как ступенчатый процесс аналогична др. разновидностям *поликонденсации*, но протекающим в однофазной системе (расплаве, р-ре). Однако имеются и особенности, связанные со специфич. ролью границы раздела фаз, напр. возможность достижения высоких мол. масс полимеров при неколичественном их выходе и(или) отклонении от стехиометрич. соотношения реагирующих в-в. М.п. неравновесный процесс; скорость ее определяется диффузионными факторами. Поэтому с целью увеличения пов-сти (границы) раздела фаз М.п. проводят при высоких скоростях перемешивания в присут. эмульгаторов (ПАВ, чаще щелочных солей сульфокислот). В М.п. используют реакционноспособные мономеры (дихлорангидриды к-т вместо самих к-т или их эфиров, диизоцианаты и др.), проводят ее за короткое время (мин), обычно при комнатной т-ре.

При синтезе методом М.п., напр., полиамидов, дихлорангидрид к-ты растворяют в орг. р-рителе, не смешивающемся с водой, в к-рой растворяют др. мономер – диамин. Чаще всего используют бензол, ксилол, хлороформ и др. ароматич. или алифатич. хлорированные и нехлорированные р-рители. В момент взаимод. р-ров на границе раздела фаз образуется пленка, при непрерывном удалении к-рой приводятся во взаимод. новые порции мономеров. Если в р-ции выделяются низкомол. в-ва, отрицательно влияющие на процесс, в реакционную среду вводят соответствующие акцепторы, напр. в случае выделения HCl добавляют NaOH, Na_2CO_3; сильные основания используют в синтезе полнкарбонатов и полиарилатов для перевода бисфенолов в их более реакционноспособную феноксидную форму.

Интенсивные исследования в области межфазного катализа позволили применить четвертичные ониевые соед. и краун-эфиры в качестве эффективных катализаторов М.п. Это обеспечивает интенсификацию процесса, получение полимеров более высокой мол. массы и использование в М.п. менее реакционноспособных мономеров.

М.п. эффективный препаративный метод получения разнообразных полимеров, напр. поликарбонатов, полиарилатов, полиамидов, полиуретанов. Использование М.п. в пром-сти ограничено вследствие необходимости применения больших объемов жидких фаз, регенерации орг. р-рителей и утилизации побочно образующихся неорг. солей, к-рые, ввиду трудного удаления, ухудшают св-ва полимера.

Лит. Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Коршак В. В., Виноградова С. В., Неравновесная поликонденсация, М., 1972; Соколов Л. Б., Основы синтеза полимеров методом поликонденсации, М., 1979; Юфит С. С., Механизм межфазного катализа, М., 1984.
Я. С. Выгодский

МЕЖФА́ЗНЫЕ СКАЧКИ́ ПОТЕНЦИА́ЛА, разности электрич. потенциалов на границе раздела фаз электрод – электролит, обусловленные пространств. разделением зарядов и определяемые работой переноса через эту границу единичного воображаемого заряда. При переносе из бесконечно удаленной точки С, расположенной в вакууме, в точку А, находящуюся внутри нек-рой фазы α (напр., металла или р-ра электролита), М. с. п. наз. внутренним потенциалом фазы α и обозначается φ^α (рис. 1). Он обусловлен своб. электростатич. зарядом самой фазы α, к-рый создает скачок потенциала Ψ^α, наз. внешним потенциалом фазы, и пространств. разделением связанных зарядов на границе вакуума и фазы α, в результате к-рого возникает поверхностный потенциал χ^α. Следовательно, $\varphi^\alpha = \Psi^\alpha + \chi^\alpha$.

Потенциал Ψ^α определяется работой переноса единичного воображаемого заряда из бесконечно удаленной точки С в вакууме в точку A′, к-рая находится также в вакууме, но вблизи фазы α. Так, если фаза α – сфера радиуса R и несет своб. заряд Q, по законам электростатики $\Psi^\alpha = Q/4\pi\varepsilon_0 R$, где $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м электрич. постоянная (диэлек-

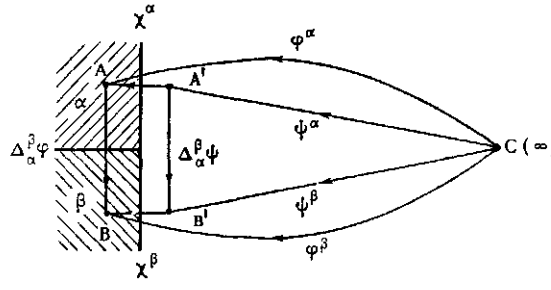


Рис. 1 Межфазные скачки потенциала при контакте фаз α и β.

трич. проницаемость вакуума). Точка A' выбирается на таком малом расстоянии x от пов-сти фазы α, чтобы $Q/4\pi\varepsilon_0(R + x) \approx Q/4\pi\varepsilon_0 R$, т. е. $x \ll R$. С др. стороны, x должно быть достаточно велико для того, чтобы можно было пренебречь взаимод. единичного заряда с индуцированным им зарядом внутри фазы α по сравнению с кулоновским взаимод. единичного заряда со своб. зарядом Q. Это условие выполняется при значениях x от 10^{-7} до 10^{-5} м (обычно полагают $x \approx 10^{-6}$ м).

Потенциал χ^α определяется работой переноса единичного воображаемого заряда из точки A′ в точку A внутри фазы α. Если α – металл, χ^α возникает потому, что электронный газ выходит за пределы кристаллич. решетки металла и таким образом создается пространств. разделение зарядов; при этом $\chi^\alpha > 0$. Если же α – р-р электролита, механизм возникновения χ^α полагают следующим. Поскольку силы, действующие на первый слой молекул р-рителя со стороны вакуума (или воздуха) и со стороны р-ра, существенно различны, распределение частиц р-рителя вблизи пов-сти р-ра отличается от их хаотич. распределения в объеме р-ра. На пов-сти всегда возникает нек-рая предпочтит. ориентация молекул р-рителя и, если они полярны, т. е. обладают дипольным моментом, их ориентация может привести к пространств. разделению зарядов и возникновению разности потенциалов. С др. стороны, этот же эффект м. б. следствием неодинаковой сольватации анионов и катионов в р-ре и разл. расстоянием их центров заряда до границы раздела фаз в поверхностном слое р-ра.

Если фазы α и β контактируют, а точки B и B′ находятся соотв. внутри фазы β и в вакууме на расстоянии $x \approx 10^{-6}$ м от ее пов-сти (рис. 1), то кроме описанных потенциалов фазы β (φ^β, Ψ^β и X^β) возникает также разность потенциалов между точками A и B, наз. гальвани-потенциалом (обозначается $\Delta^\beta_\alpha\varphi$), и точками A′ и B′, наз. вольта-потенциалом ($\Delta^\beta_\alpha\Psi$). Гальвани-потенциал определяется работой переноса единичного воображаемого заряда из точки A в точку B, вольта-потенциал – из A′ в B′. Поскольку работа переноса заряда не зависит от пути переноса, гальвани- и вольта-потенциалы можно записать как разность соответствующих внутренних или внешних потенциалов: $\Delta^\beta_\alpha\varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$; $\Delta^\beta_\alpha\Psi = \Psi^\beta - \Psi^\alpha$. Кроме того, как видно из рис. 1, $\Delta^\beta_\alpha\Psi = X^\alpha + \Delta^\beta_\alpha\varphi - X^\beta$.

Поскольку в любом эксперименте по переносу зарядов через границу раздела фаз участвуют не единичные воображаемые заряды, а реальные заряженные частицы (электроны, ионы), всегда измеряется работа переноса этих частиц, определяемая разностью их электрохим. потенциалов в обеих фазах. По определению, *электрохимический потенциал* частицы i в фазе α $\bar\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_iF\varphi^\alpha$, где μ_i^α – хим. потенциал этой частицы в фазе α, z_i – ее *зарядовое число*, F – постоянная Фарадея. Работа переноса 1 моля частиц i из α в β равна: $\bar\mu_i^\beta - \bar\mu_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + z_iF(\varphi^\beta - \varphi^\alpha)$. Опытным путем разделить эту величину на две составляющие – химическую $(\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)$ и электрическую $z_iF(\varphi^\beta - \varphi^\alpha)$ – невозможно. Отсюда следует, что электрич. разность потенциалов между двумя точками м. б. измерена лишь при условии, что эти точки расположены в одинаковых по составу фазах, когда $\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = 0$. Поэтому внутренние и поверхностные потенциалы, а также гальвани-потенциалы на границе двух фаз различного состава не м. б. измерены; внешние потенциалы и вольта-потенциалы доступны экспериментальному определению.

В обычных электрохим. экспериментах с помощью вольтметра или потенциометра всегда определяют разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи, т. е. такой цепи, к-рая заканчивается проводниками из одного и того же металла. Обычно это достигается простым подключением к электродам M1 и M2 медных проводов (рис. 2, *а*) Такая цепь имеет четыре гальвани-потенциала: $\Delta^{M1}_{Cu}\varphi$, $\Delta^{p}_{M1}\varphi$, $\Delta^{M2}_{p\text{-}p}\varphi$ и $\Delta^{Cu}_{M2}\varphi$. Можно, однако, показать, что эта цепь эквивалентна цепи, изображенной на рис. 2, *в* и содержащей только три гальвани-потенциала: $\Delta^{M1}_{M2}\varphi$, $\Delta^{p\text{-}p}_{M1}\varphi$ и $\Delta^{M2}_{p\text{-}p}\varphi$. Действительно, включение между медным проводом и металлом M1 проводника из металла M2 (рис. 2, *б*) не

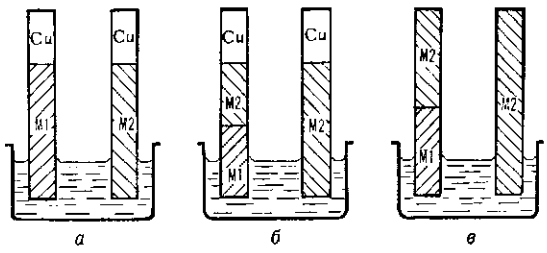


Рис 2 Эквивалентные правильно разомкнутые электрохим цепи

изменяет разности потенциалов на концах цепи. Поэтому цепи на рис. 2, *а* и 2, *б* эквивалентны. Но цепь на рис. 2, *б* одновременно эквивалентна и цепи на рис. 2, *в*, т. к. отличается от нее двумя гальвани-потенциалами $\Delta^{M2}_{Cu}\varphi$, к-рые в точности компенсируют друг друга. Следовательно, эквивалентны и цепи, изображенные на рис. 2, *а* и 2, *в*.

Хотя абс. значения X^α и $\Delta^\beta_\alpha\varphi$ нельзя измерить, можно определить на опыте их изменения. Так, если в системе (рис. 2, *а*) электрич. состояние металла M1 оставить без изменения, а M2 изменить поляризацией от внеш. источника путем погружения в р-р третьего вспомогат. электрода, то изменение разности потенциалов между двумя первыми электродами будет равно изменению гальвани-потенциала $\Delta^{M2}_{p\text{-}p}\varphi$.

Поверхностные потенциалы следует отличать от доступной измерению работы выхода W_i^α частицы i, т. е. работы переноса ее из фазы α в точку A′, расположенную в вакууме на расстоянии x от границы раздела фаз. Для 1 моля частиц $W_i^\alpha = -\mu_i^\alpha - z_iFX^\alpha$. Если объемный состав фазы α не изменяется и, следовательно, $\mu_i^\alpha = \text{const}$, а поверхностный потенциал этой фазы изменяется, напр., вследствие адсорбции к.-л. в-ва, то изменение X^α однозначно связано с изменением W_i^α ф-лой $\delta X^\alpha = -\delta W_i^\alpha/z_iF$. Эта ф-ла лежит основе эксперим. определения δX^α

Для оценки абс. значения X^α пользуются модельными расчетами. При этом задаются моделью границы фазы α с вакуумом и по распределению заряженных частиц на этой границе рассчитывают X^α (или задаются моделью объема фазы α, рассчитывают на ее основе μ_i^α) и с помощью найденного экспериментально значения W_i^α рассчитывают X^α по ф-ле $X^\alpha = -(\mu_i^\alpha + W_i^\alpha)/z_iF$. Если оба из указанных способов дают согласующиеся значения, оценку можно считать достаточно надежной.

Для модельного расчета гальвани-потенциала используют ф-лу: $\Delta^\beta_\alpha\varphi = \Delta^\beta_\alpha\Psi + X^\beta - X^\alpha$, в к-рую подставляют найденный экспериментально вольта-потенциал и значения X^β и X^α, полученные на основе модельных расчетов.

Лит Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Введение в электрохимическую кинетику, 2 изд., М., 1983

Б. Б. Дамаскин

МЕЖФА́ЗНЫЙ КАТА́ЛИЗ, ускорение р-ций в гетерофазных системах при добавлении т. наз. катализаторов фазового переноса (межфазных катализаторов). Используется обычно в системах жидкость – жидкость (обычно водный р-р – орг. р-р) и твердая фаза – жидкость (как правило, орг. р-р), реже в системах газ – твердая фаза и газ – жидкость. В качестве межфазных катализаторов (К.) гл. обр. используют четвертичные аммониевые и фосфониевые или др.ониевые соли, напр. тетрабутиламмонийбромид, бензилтриэтиламмонийхлорид, трибутилгексадецилфосфонийбромид, а также алифатич. полиэфиры – полиэтиленгликоль, краун-эфиры, криптанды, напр. 18-краун-6-эфир, 1,10-диаза-4,7,13,16,21,24-гексаоксабицикло[8.8.8]гексакозан ([2.2.2]криптанд). К. могут быть иммобилизованы на неорг. носителях (Al_2O_3, SiO_2, металлы и др.) или связаны с полимером («трифазный катализ»).

Механизм действия К. зависит от того, в какой фазе протекает р-ция с субстратом и образование продукта. Так, при нуклеоф. замещении неорг. анионом последний переносится К. из водной или твердой фазы в органическую, где реагирует с субстратом, напр.:

$$KF + \underset{\text{орг фаза}}{R_4P^+Br^-} \rightarrow KBr + \underset{\text{орг фаза}}{R_4P^+F^-}$$

$$\underset{\text{водная фаза}}{R_4P^+F^-} \rightarrow \underset{\text{орг фаза}}{R_4P^+F^-}$$

$$\underset{\text{орг фаза}}{R_4P^+F^-} + C_8H_{17}Cl \rightarrow \underset{\text{орг фаза}}{R_4P^+Cl^-} + C_8H_{17}F$$

Анион, переведенный К. в орг. фазу, мало сольватирован («голый» анион), что резко повышает его реакц. способность.

Образование орг. анионов протекает, как правило, на пов-сти раздела фаз, а их р-ции с субстратом – на пов-сти раздела фаз или в орг. фазе. Напр., генерирование и р-ции дигалогенкарбена протекают по схеме:

$$CHCl_3 + NaOH + R_4N^+Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{поверхность раздела фаз}}{CCl_3^-NR_4^+} + NaCl + H_2O$$

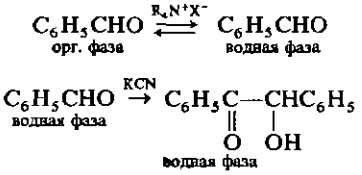
$$CCl_3^-NR_4^+ \rightleftharpoons :CCl_2 + \underset{\text{орг фаза}}{R_4N^+Cl^-}$$

$$:CCl_2 + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow \underset{\text{орг фаза}}{\rangle C(Cl){-}C(Cl)\langle}$$

В р-циях окисления действие К. связано с переносом окислителя в орг. фазу, напр. в присут. 18-краун-6-эфира анион

MnO_4^- переходит в бензол с образованием т. наз. пурпурного бензола.

В ряде случаев К. повышают р-римость субстрата в водной фазе (эффект всаливания). Так, при проведении бензоиновой конденсации в системе бензальдегид–водный р-р KCN в присут. четвертичных аммонисвых солей бензальдегид переходит в водную фазу, где и происходит образование бензоина:



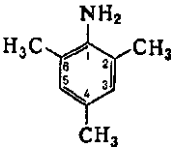
Метод М. к. позволяет: повысить скорость, регио- и стереоселективность нуклеоф. и радикал-анионных р-ций; повысить выход и чистоту конечных продуктов; снизить т-ру р-ции; отказаться от применения безводных р-рителей, а также пожароопасных и чувствительных к влаге металлов, их гидридов, металлоорг. соед. и др.; проводить частичный асимметрич. синтез при использовании оптически активных К. Широко используется в тонком орг. синтезе, применяется в пром-сти для алкилирования кетонов.

Лит.: Яновская Л. А., Юфит С. С., Органический синтез в двухфазных системах, М., 1982; Юфит С. С., Механизм межфазного катализа, М., 1984; «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1986, т. 31, № 2, с. 122–219; Демлов Э., Демлов З., Межфазный катализ, пер. с англ., М., 1987.

Л. А. Яновская.

МЕЗАКО́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Цитраконовая и мезаконовая кислоты.*

МЕЗИДИ́Н (2,4,6-триметиланилин, аминомезитилен), мол. м. 135,21; вязкая жидкость с резким запахом; т. пл. −4,9 °С, т. кип. 232–233 °С, 120 °С/18 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9633; μ 4,676·10^{-30} Кл·м (бензол, 25 °С); ρ 10^7 Ом·см. Плохо раств. в воде, хорошо – в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, ацетоне; перегоняется с водяным паром.



С минер. к-тами М. образует соли, р-римые в воде, с уксусным ангидридом или ацетилхлоридом – моно- и диацетильные производные, напр. N-ацетилмезидин [$CH_3CONHC_6H_2(CH_3)_3$, т. пл. 216–217 °С], с альдегидами – азометиновые производные [напр., бензальмезидин $C_6H_5CH{=}NC_6H_2(CH_3)_3$, т. пл. 43 °С]. Легко окисляется CrO_3 в разб. H_2SO_4 при 20 °С с образованием 2,6-диметил-1,4-бензохинона (*м*-ксилохинона), бромируется Br_2 в соляной к-те при 50 °С до 4-бром-2-амино-1,3,5-триметилбензола. С 1 молем HNO_3 в конц. H_2SO_4 при 0 °С образует 4-нитро-2-амино-1,3,5-триметилбензол, с 2 молями при 20–40 °С – 4,6-динитро-2-амино-1,3,5-триметилбензол, с избытком CH_3I в водном р-ре Na_2CO_3 – N,N-диметилмезидин. М. легко диазотируется.

В пром-сти М. получают: 1) нитрованием мезитилена HNO_3 в конц. H_2SO_4 при 5–10 °С с послед. восстановлением образовавшегося 2-нитромезитилена чугунной стружкой в присут. HCl (выход 65%); 2) парофазным алкилированием *п*-толуидина метанолом при 380–450 °С (кат. – Al_2O_3 с MoO_3), выход 77%.

Применяют М. в произ-ве кислотных антрахиноновых и фталоцианиновых красителей, азокрасителей, ВВ, лек. в-в.

М. раздражает слизистые оболочки дыхат. путей, глаз, вызывает превращение гемоглобина в метгемоглобин; $ЛД_{50}$ 372 мг/кг (мыши, перорально); 506 мг/кг (крысы, перорально); ПДК 1 мг/м^3.

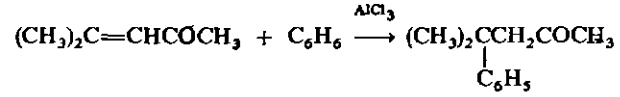
Н. Б. Карпова.

МЕЗИТИ́ЛА О́КИСЬ (4-метил-3-пентен-2-он, изопропилиденацетон) $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$, мол. м. 98,14; бесцв. жидкость с медовым запахом; т. пл. −52,8 °С, т. кип. 129,8 °С; d_4^{20} 0,8653; n_D^{20} 1,4440; хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде (3,4%); образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 91,8 °С, 5,2% М. о. по массе). Содержит ок. 6% таутомерного спирта $(CH_3)_2C{=}CHC(OH){=}CH_2$.

М. о. присоединяет по двойной связи галогены, HCN, HClO, амины, воду и др., напр.:

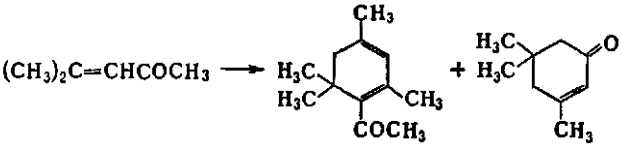
$$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + RNH_2 \rightarrow (CH_3)_2C(NHR)CH_2COCH_3$$

В присут. оснований реагирует с малоновым эфиром с образованием димедона. Вступает в р-цию Фриделя–Крафтса:

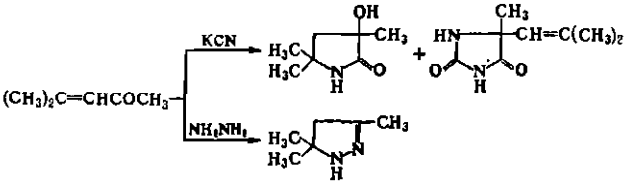


Восстановление Li в жидком NH_3 приводит к метилизобутилкетону и метилизобутилкарбинолу, а восстановление на ртутном катоде – к 4,4,5,5-тетраметил-2,7-октандиону $[CH_3COCH_2C(CH_3)_2]_2$.

При нагр. с разбавленными к-тами и щелочами гидролизуется в ацетон. Присоединяет 2 молекулы $NaHSO_3$ – по двойной связи и по CO-группе. В присут. CaO или BaO самоконденсируется:



При кипячении с водно-спиртовым р-ром KCN в присут. $(NH_4)_2CO_3$, а также с гидразином образует гетероциклы:



В пром-сти М. о. получают дегидратацией диацетонового спирта в присут. иода, минер. к-т, хлоридов и бромидов железа и др. при 100–120 °С и 100 кПа с выходом 95%:

$$CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$$

М. о. получают также прямой конденсацией ацетона в присут. минер. к-т, катионообменных смол, Al_2O_3 и др.

Идентифицируют М. о. по ее производным: 2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. 205–206 °С; оксим существует в двух формах – лабильная α-форма, т. кип. 84 °С/11 мм, устойчивая β-форма, т. пл. 49 °С, т. кип. 92 °С/9 мм; семикарбазон имеет также две формы: α, т. пл. 164 °С, и β, т. пл. 133–134 °С; α-форма переходит в β при нагр. гидрохлорида, а β-форма – в α при действии щелочи.

Применяют М. о. как р-ритель эфиров целлюлозы и поливиниловых смол; в качестве полупродукта в произ-ве лек. ср-в, инсектицидов, высыхающих масел; как экстрагент для актиноидов (торий, уран и др.) и при флотации руд.

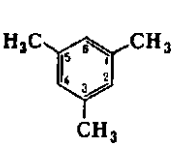
При длит. хранении М. о. образует пероксиды; для ее стабилизации используют диизопропиламин.

М. о. раздражает кожу. $ЛД_{50}$ (для крыс) 1,12 мг/кг. Т. всп. 32,2 °С (в открытом тигле).

Лит.: Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 13, N.Y., p. 916–18; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 14, Weinheim, 1977, S. 209–10.

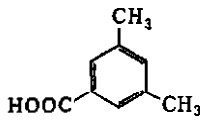
Л. А. Яновская.

МЕЗИТИЛЕ́Н (1,3,5-триметилбензол), мол. м. 120,186; бесцв. жидкость с ароматич. запахом; т. пл. −44,72 °С, т. кип. 164,72 °С; d_4^{20} 0,86518; n_D^{20} 1,49937; γ 0,0288 Н/м; $\Delta H^0_{исп}$ 39,063 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −63,62 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −936,24 кДж/моль;

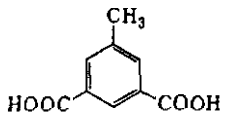


S^0_{298} 386,11 Дж/(моль·К); C^0_p 200,78 Дж/(моль·К); $t_{крит}$ 368,9 °С, $p_{крит}$ 3,29 МПа; р-римость в воде 0,002%, легко растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, хлороформе. В УФ спектре максимум при 265,0 нм.

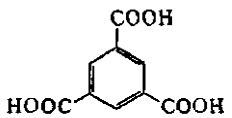
М. легко алкилируется, хлорируется, сульфируется, нитруется. При окислении последовательно превращ. в мезитиловую (ф-ла I), увитиновую (II) и тримезиновую (III) к-ты:



I

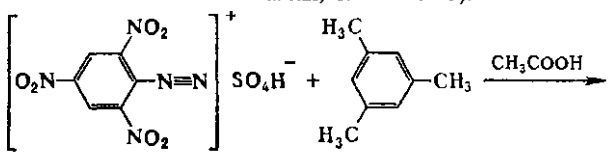


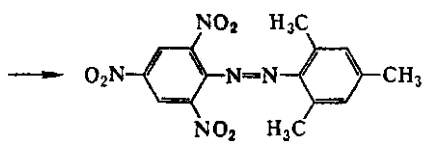
II



III

Эфиры последней используют в качестве сшивающих агентов. При нитровании М. образуется нитромезитилен, восстановлением к-рого получают *мезидин*. Взаимод. М. с диазопроизводным пикрамида приводит к 2,4,6-тринитробензолазомезитилену (темно-красные кристаллы, т. пл. 189 °С):





В пром-сти М. получают изомеризацией псевдокумола на алюмоплатиновом или алюмосиликатном катализаторе при 450–500 °С; выделяют ректификацией. Он м. б. выделен из фракции сырого бензола коксохим. произ-ва, из продуктов каталитич. риформинга или пиролиза нефтепродуктов (сульфированием с послед. гидролизом образовавшихся сульфокислот), а также синтезирован конденсацией ацетона в присут. H_2SO_4 и H_3PO_4.

М. – высокооктановый компонент бензинов. Его используют в произ-ве промежут. продуктов для красителей (напр., мезидина), тримезиновой к-ты.

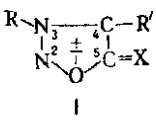
Т. всп. 46 °С, т. воспл. 563 °С, КПВ 0,37–11,6%. ПДК 120 мг/м³ (США).

Лит.: Сулимов А. Д., Производство ароматических углеводородов нефтяного сырья, М., 1975, с. 216–22; Earhart H. W., Polymethylbenzenes 1969, Park Ridge (N. J.)–L., 1969.

В. Я. Данюшевский

МЕЗО... (от греч. mésos – средний, промежуточный), составная часть названий: 1) орг. соединений с неск. асимметрич. центрами, оптически неактивных вследствие «внутр. компенсации» знака вращения (см. *Изомерия*); 2) производных полициклич. соединений с заместителями в среднем цикле, напр. в положениях 9 и 10 антрацена.

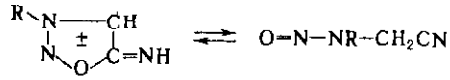
МЕЗОИО́ННЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, биполярные пяти- или шестичленные моно- или бициклич. азотсодержащие сосд., имеющие в молекуле экзоциклические (внекольцевые) атомы N, O или S. В кольце наряду с одним, двумя или тремя атомами N могут находиться атомы C, S или O. Структуру М. с. нельзя удовлетворительно изобразить с помощью ковалентных или ионных формул. Их молекула содержит сопряженную систему связей, в к-рую входят связи экзоциклич. группы и чередующиеся нецелочисленные заряды всех атомов цикла. В природе не встречаются. Впервые термин «М. с.» предложен в 1949 для пятичленных гетероциклов. Первые из них были названы по имени городов, где они впервые получены, напр., сиднионы (ф-ла I; X = O) получены в г. Сидней.



I

М. с. – термически устойчивые кристаллические соединения с т. пл. обычно > 100 °С. Наиболее изучены сиднионы и их азотистые аналоги – сиднонимины (ф-ла I; X = NR″).

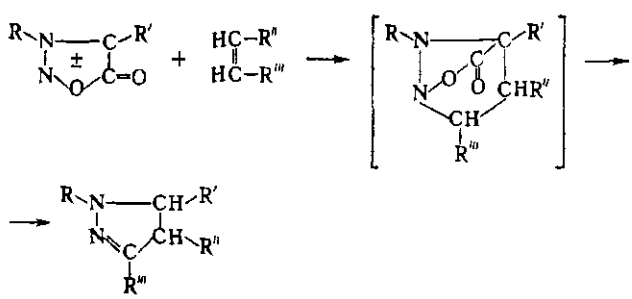
М. с. могут находиться в состоянии равновесия с линейной таутомерной формой (кольчато-цепная таутомерия), напр.:



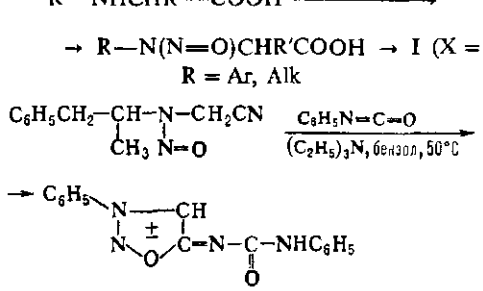
Все М. с. – высокореакционноспособные соед., обладающие ароматич. св-вами. Для них характерны превращ. с сохранением или раскрытием цикла; при этом реакц. центрами м. б. все атомы.

Для М. с., содержащих группу CH в цикле или группу NH в экзоположении, легко протекают р-ции электроф. замещения, идущие по положению 4. Для сиднонов сульфирование, нитрование, галогенирование и меркурирование протекает также достаточно легко, ацилирование идет труднее; слабые электроф. агенты (напр., соли диазония) в р-цию с сиднонами не вступают.

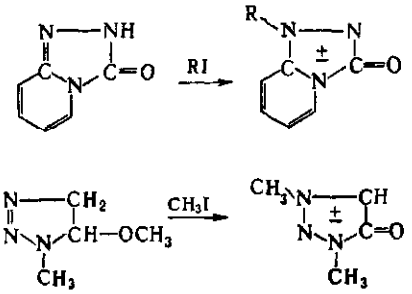
Под действием сильных к-т и оснований, при электрохим. восстановлении, каталитич. гидрировании, окислении, термолизе, облучении УФ светом происходит раскрытие цикла. Так, нагревание сиднонов со щелочами приводит к разрыву связи O—C цикла и образованию N-нитрозоглицинов, с к-тами – к образованию производных гидразина. Этот метод имеет препаративное значение для получения малодоступных алкилгидразинов. Кислотным расщеплением 3-фенилизопропилсиднона получен гидрохлорид 3-фенилизопропилгидразина, обладающий антидепрессивными св-вами. С алкенами и алкинами сидноны и сиднонимины вступают в р-цию циклоприсоединения с послед. образованием пиразолов или пиразолинов, напр.:



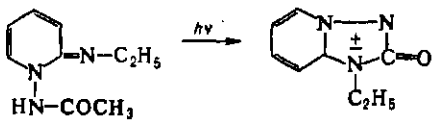
Основные способы получения М. с.: 1) внутримолекулярная циклизация линейных соединений, содержащих на конце цепи карбоксильные или нитрильные группы, напр.:



2) алкилирование гетероциклов, с помощью алкилиодидов, напр.:



3) УФ облучение нек-рых производных пиридина, напр.

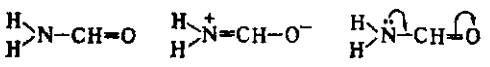


Мн. производные сиднонимина обладают гипотензивным, противоопухолевым, противовоспалительным, психотропным и антибактериальным действием. Нек-рые из них, напр. сидиокарб, сиднофен, корватон, молсидомин, – лек. ср-ва.

Лит.: Яшунский В. Г., Холодов Л. Е., «Успехи химии», 1980, т. 49, в. 1, с. 54–91; Яшунский В. Г., Огородникова В. В., «Химия гетероциклических соединений», 1981, № 3, с. 291–303; Nonbenzenoid aromatics, v. 1, ed. by J. P. Shyder, N. Y., 1969, p. 117; Ollis W. D., Ramsden C. A., в сб.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 19, N. Y.–L., 1976, p. 3–122. *В. Г. Яшунский.*

МЕЗОКСА́ЛЕВАЯ КИСЛОТА́, см. *Альдегидо- и кетокислоты.*

МЕЗОМЕРИ́Я (от греч. mésos – средний, промежуточный и méros – часть), теория электронного строения соед., согласно к-рой истинное распределение электронной плотности в молекуле (ионе) является промежуточным между распределениями, представленными неск. классич. ф-лами. Так, особенности хим. св-в и структурных характеристик формамида, напр. повышенная по сравнению с аминами кислотность группы NH_2, отсутствие ряда характерных для карбонильной группы р-ций, удлинение связи C=O и укорочение связи C—N, не передаются в полной мере ф-лой I. Ионная структура II отражает указанные тенденции, но сильно переоценивает истинную поляризацию связей. Действительное электронное распределение является промежуточным между I и II с преобладанием первой структуры (ф-ла III).



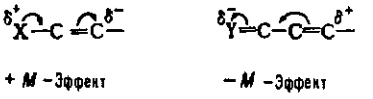
Характерные св-ва мезомерных систем – повыш. поляризуемость, экзальтация молярной рефракции, выравненность длин связей, увеличение дипольного момента по сравнению с аддитивной величиной, сильно выраженная зависимость электронного спектра поглощения от полярности р-рителя. В методах мол. орбиталей основой представлений о М. служит образование делокализованных мол. орбиталей сопряженной π-системы.

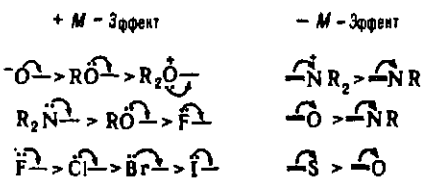
По своему содержанию М. практически совпадает с *резонанса теорией*, однако в отличие от последней оперирует для описания св-в молекул не наборами резонансных структур, а разработанными правилами электронных смещений (см. *Мезомерный эффект*). Представления о М., развитые в 30-х гг. 20 в. гл. обр. в работах англ. школы (Р. Робинсон, К. Ингольд и др.), продолжают занимать важное место в системе электронных теорий орг. химии.

Лит.: Быков Г. В., История электронных теорий органической химии, М., 1963; Ингольд К. К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973. *В. Н. Мингин.*

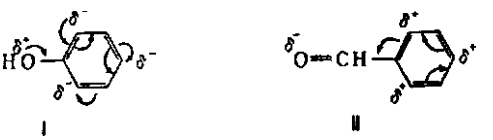
МЕЗОМЕ́РНЫЙ ЭФФЕ́КТ (эффект сопряжения, резонансный эффект), вид взаимного влияния атомов в молекуле или ионе, заключающийся в статич. поляризации сопряженной системы связей. Обусловлен смещением π-электронов сопряженных связей или неподеленных пар в сторону атомов с недостроенной до октета электронной оболочкой. Электронное смещение (обозначается изогнутой стрелкой) приводит к появлению частичных электрич. зарядов на концах сопряженной цепи. Положительным М. э. (+ *M*) обладают электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряженную систему. Электроноакцепторные группы, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются отрицательным М. э. (– *M*):

+ *M*-Эффект уменьшается: при переходе от отрицательно заряженных заместителей к положительно заряженным, с возрастанием электроотрицательности атома, с увеличением номера периода в периодич. системе. Увеличению – *M*-эффекта способствуют: наличие положит. заряда, более высокий номер группы и периода в периодич. системе:





Важная особенность М. э. – альтернирующий характер обусловливаемой им поляризации. Так, + *M*-эффект группы OH приводит к увеличению электронной плотности в *орто-* и *пара*-положениях бензольного кольца (ф-ла I), чем и объясняется электроф. замещение только по этим положениям. Заместители с – *M*-эффектом понижают электронную плотность в *орто-* и *пара*-положениях бензольного кольца (II); этим объясняется электроф. атака в *мета*-положения таких молекул.



Статич. М. э. проявляется в значениях длин и силовых постоянных связей молекул, их дипольных моментов, констант равновесий (но не скоростей) р-ций. Количеств. мерой М. э. групп, связанных с бензольным кольцом, служат σ_C (или σ_R)-константы заместителей, полученные вычитанием индукц. σ_I-констант из σ-констант Гаммета (см. *Корреляционные соотношения*). М. э. подлается полуколичеств. оценке при помощи теории возмущений.

Близок к М. э. электромерный эффект (+ *E*, – *E*), заключающийся в поляризации сопряженной системы связей реагирующей молекулы или иона в переходном состоянии под влиянием электрич. полей реагентов. В отличие от статич. М. э. этот эффект носит динамич. характер. Его величина определяется поляризуемостью сопряженной системы, а направление поляризации всегда способствует понижению энергии переходного состояния. Поэтому, несмотря на сходство механизмов, возможны разл. направления мезомерной и электромерной поляризации связей.

Количеств. оценки электромерного эффекта недостаточно определенны. См. также *Мезомерия, Резонанса теория.*

Лит. Ингольд К. К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973, с. 77–100; Hine J., Structural effects on equilibria in organic chemistry, N. Y., 1975, p. 29–102

МЕЗО́ННАЯ ХИ́МИЯ (химия элементарных частиц), раздел химии, изучающий системы, в к-рых либо ядро атома заменено на др. положит. частицу (μ^+-мюон, позитрон), либо электрон заменен на др. отрицат. частицу (μ^--мюон, π^--мезон, K^--мезон, Σ^--гиперон, антипротон). Назв. М. х. возникло в 60-х гг. 20 в. в связи с исследованиями хим. р-ций, протекающих при взаимод. мюонов μ^+ (ранее относились к мезонам) с в-вом. С помощью М. х. получают данные о распределении электронной плотности, кристаллич. и магн. структуре в-ва, механизме и скорости хим. р-ций. Наиб. исследованы атомные системы, включающие позитрон и мюон μ^+.

При столкновении позитронов e^+ с атомами в-ва в результате захвата позитроном электрона с определенной вероятностью, зависящей от св-в среды, образуется позитроний Ps – связанная система (e^+e^-), в к-рой электрон и позитрон обращаются относительно общего центра масс. Размер Ps 0,106 нм, потенциал ионизации 6,77 эВ, масса 1/920 массы атома H. Позитроний может находиться в двух состояниях, отличающихся ориентацией спина электрона относительно спина e^+: орто-позитроний со спином, равным 1 (аннигилирует на 3 γ-кванта; время жизни в вакууме $\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ с) и пара-позитроний со спином, равным 0 (аннигилирует на 2 γ-кванта, $\tau = 1{,}25 \cdot 10^{-10}$ с); соотношение вероятностей образования 3 : 1. При взаимод. Ps со средой его время жизни уменьшается. Измерения величины τ и углового распределения разлета γ-квантов позволяют изучать типы взаимодействий: аннигиляция на «чужих» электронах, орто-пара-конверсия (взаимный переход орто- и пара-позитрония вследствие р-ций с парамагн. частицами), хим. р-ции Ps, аналогичные р-циям атома H (напр., присоединение по кратной связи, замещение, окислит.-восстановит. процессы и т. п.). Ввиду малой массы Ps в его взаимод. важную роль играет *туннельный эффект*. Позитроний широко используется при исследованиях механизма и кинетики разнообразных хим. процессов в газах и конденсир. средах, при изучении фазовых переходов, диффузии, связанных состояний в атомно-молекулярных системах, включая полупроводниковые, ионные и полимерные материалы.

Захват электрона мюоном μ^+ приводит к образованию атома мюония Mu – водородоподобного атома, в к-ром центр. ядром вместо протона является μ^+. Радиус атомной орбиты Mu 0,0532 нм, потенциал ионизации 13,54 эВ, масса 1/9 массы атома H. Как и позитроний, мюоний может находиться в орто- и пара состояниях. Основные измеряемые характеристики Mu – степень ориентации спина относительно оси квантования μ^+ (поляризация) и ее изменения во времени (релаксация), зависящие от хим. р-ций Mu. В магн. полях мюон μ^+ и орто-мюоний претерпевают ларморову прецессию спина (системы спинов) с частотами, отличающимися в 103 раза, что позволяет экспериментально идентифицировать хим. состояние частиц. Ядерно-физ. эталонами времени при исследовании скорости взаимод. мюония с в-вом являются частота *квантовых переходов* между энергетич. состояниями мюония ($\omega_0 = 2{,}804 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$) и постоянная распада мюона μ^+ $\lambda = 4{,}545 \cdot 10^5$ с$^{-1}$, по отношению к к-рым измеряются абсолютные константы скорости реакций.

Мюоний применяется при исследованиях кинетики быстрых и сверхбыстрых физ.-хим. процессов, спин-решеточной релаксации в кристаллах, спин-обменных взаимод. в полупроводниках, сверхпроводимости и др. вопросов физ. химии и физики твердого тела.

Характерная методич. особенность применения Ps и Mu – наличие в исследуемом объеме в-ва лишь неск. этих частиц, т. е. пренебрежимо малая степень превращения исходной среды. Исследование протекающих процессов проводится, как правило, на уровне элементарных актов взаимодействия. Области использования систем Ps и Mu взаимно дополняют друг друга и позволяют изучать важнейшие типы р-ций атома H.

Отрицательно заряженные частицы (мюон μ^-, π^-, K^--мезоны и др.) при торможении в среде образуют мезоатомы, в к-рых эти частицы играют роль «тяжелых» электронов. Образуясь первоначально в высоковозбужденных состояниях, мезоатомы в результате каскадных переходов при испускании γ-квантов или оже-электронов переходят в основное состояние. Орбиты мезоатомов (их размер обратно пропорционален массе частицы) на 2–3 порядка меньше электронных орбит. При этом эффективный заряд ядра Z уменьшается на единицу, в результате чего мезоатом имеет электронную оболочку ядра $Z - 1$. Т. обр., в принципе могут моделироваться атомы любых элементов, напр. при захвате μ^- атомом Ne образуется мезоатом μF. Уникальны мезоатомы, состоящие из ядра водорода (протон, дейтрон, тритон) и отрицательно заряженной частицы, поскольку они являются нейтральными системами малого размера (напр., радиус мюонного атома водорода равен $2{,}56 \cdot 10^{-11}$ см, а радиус пионного атома водорода – $1{,}94 \cdot 10^{-11}$ см) и, подобно нейтронам, проникают внутрь электронных оболочек к ядрам, участвуя в разл. процессах. Так, напр., могут образоваться системы $dd\mu$ и $dt\mu$, аналогичные мол. ионам водорода, в к-рых ядра вступают в р-ции «холодного» ядерного синтеза ($dd \rightarrow {}^3\mathrm{He} + n$ или $dt \rightarrow {}^4\mathrm{He} + n$) с высвобождением μ^-, осуществляющего послед. акты синтеза (мюонный катализ). Процессы захвата отрицательно заряженных частиц на мезоатомные орбиты и перехвата их др. атомами обусловлены строением электронной оболочки, что позволяет изучать структуру молекул и хим. р-ции мезоатомов.

Лит. Кириллов-Угрюмов В. Г., Никитин Ю. П., Сергеев Ф. М., Атомы и мезоны, М., 1980, Гольданский В. И., Шантарович В. П., Современное состояние исследований «новых» атомов, в кн. Физика XX века развитие и перспективы, М., 1984, с. 136–87, Евсеев В. С., Мамедов Т. Н., Роганов В. С., Отрицательные мюоны в веществе, М., 1985 *В. Г. Фирсов*

МЕ́ЙЕРА РЕА́КЦИЯ, получение алифатич. нитросоединений действием $AgNO_2$ на первичные алкилгалогениды (обычно бромиды и иодиды, реже – хлориды):

$$RX + AgNO_2 \rightarrow RNO_2$$

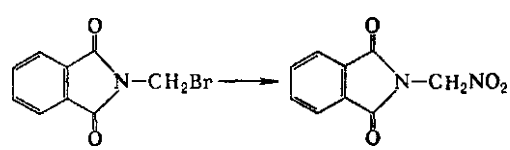
Осуществляют М. р. чаще всего в абс. эфире, иногда в петролейном эфире или ацетонитриле при 0–20 °С. Высокий выход нитроалканов (до 80%) дают первичные неразветвленные или разветвленные в β-положении алкилгалогениды, напр. гексилбромид, изобутилхлорид и др. Разветвленные в α-положении галогениды (напр., изопропилбромид) образуют нитроалканы с низкими выходами или вовсе не дают желаемых продуктов (напр., неопентилбромид). Р-ция со вторичными и третичными алкилгалогенидами также идет с низкими выходами, к-рые обычно не превышают соотв. 25 и 4–6%. С алкилгалогенидами, содержащими различные функциональные группы, р-ция протекает с хорошим выходом. Так, эфиры α-галогенокислот в М. р. образуют соответствующие эфиры α-нитрокислот с выходом 75–84%, напр.:

$$CH_3CHBrCOOC_2H_5 + AgNO_2 \rightarrow CH_3CH(NO_2)COOC_2H_5$$

Первичные дигалогениды превращ. в динитроалканы:

$$I(CH_2)_4I + 2AgNO_2 \rightarrow \underset{41\text{–}46\%}{O_2N(CH_2)_4NO_2}$$

В М. р. вступают также алициклич., жирно-ароматич. и нек-рые гетероциклич. галогениды, напр.:



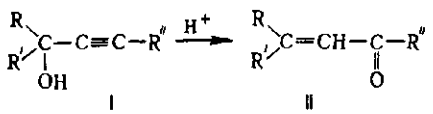
Побочные продукты – нитриты и нитраты.

Модификация М. р. – действие на алкилгалогениды р-ров $NaNO_2(KNO_2)$ в ДМСО или ДМФА (модификация Корнблюма). Такой метод позволяет с выходом 55–65% получать вторичные нитросоединения разл. типов. Др. модификация – проведение р-ции в условиях межфазного катализа. Так, взаимод. алкил- или бензилгалогенидов с $NaNO_2$ в ацетонитриле в присут. 18-краун-6-эфира приводит к получению нитроалканов с выходом 65–70%.

М. р. используется в осн. для получения первичных нитроалканов. Р-ция открыта В. Мейером в 1872.

Лит. Корнблюм Н., в кн.: Органические реакции, сб. 12, М., 1965, с. 117–55, Вацуро К. В., Мищенко Г. Л., Именные реакции в органической химии, М., 1976; Houben – Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 10, Tl 1, Stuttg., 1971, S. 46. *Л. А. Яновская.*

МЕ́ЙЕРА – ШУ́СТЕРА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация третичных и вторичных ацетиленовых спиртов в α, β-ненасыщенные кетоны или альдегиды в присут. кислых катализаторов, напр.:



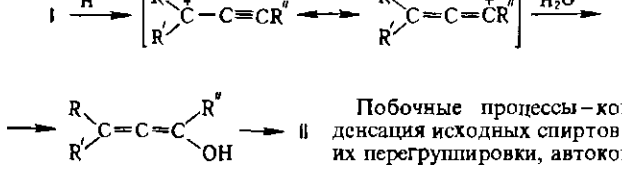
I II

R и R″ = H, Alk, Ar; R″ = Alk, Ar

В М.–Ш. п. вступают спирты, содержащие ОН-группу в α-положении к тройной связи (в т. ч. спирты с неск. кратными связями) и ацетиленовые диолы. В качестве катализаторов обычно применяют неорг. и орг. к-ты (напр., H_2SO_4, HCl, HCOOH, CCl_3COOH, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$), ацетилхлорид, ацетангидрид, тионилхлорид, фенол и др. Лучшие выходы получаются при использовании в качестве р-рителей диоксана, ацетона, спиртов, сложных эфиров.

В случае первично-третичных гликолей мигрирует гидроксильная группа, связанная с третичным атомом С. У гликолей с ароматич. и алифатич. заместителями происходит перемещение гидроксильной группы, находящейся у атома С, несущего ароматич. заместитель.

Предполагаемый механизм М.–Ш. п. включает 1–3-анионотропную миграцию в промежут. карбениевом ионе, напр.:



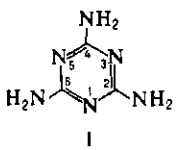
II

Побочные процессы – конденсация исходных спиртов и их перегруппировки, автоконденсация продуктов р-ции (*при* R″ = H). *Последний процесс м. б. подавлен* проведением р-ции в газовой фазе.

Перегруппировка открыта К. Мейером и К. Шустером в 1922.

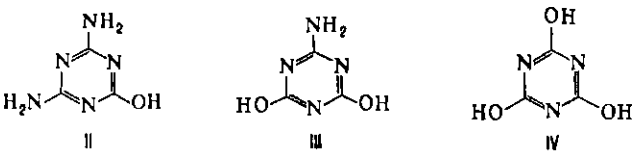
Лит.: Вартанян С. А., Баданян Ш. О., «Успехи химии», 1967, т. 36, в. 9, с. 1561–94, Swaminathan S., Narayanan K. V., «Chem. Rev.», 1971, v. 71, № 5, p. 429–38; Houben – Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 7, Tl 2a, Stuttg., 1973, S. 907–26; Tapia O., Andrés J., «Chem. Phys. Letters», 1984, v. 109, № 5, p. 471–77. *К. В. Вацуро.*

МЕЛАМИ́Н (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин, триамид циануровой к-ты), мол. м. 126,13; бесцв. кристаллы; т. пл. 364 °С (с разл.); плотн. 1,571 г/см³; $\Delta H^0_{сгор}$ – 1976,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 64,3 кДж/моль; не раств. в орг. р-рителях, плохо раств. в жидком NH_3, раств. в воде (0,5% по массе при 20 °С, ок. 4% при 90 °С).



I

М. – основание; pK_{a_1} 6,47, pK_{a_2} 0,37, pK_{a_3} – 2,83. С к-тами образует комплексные соли, с амидами щелочных металлов в жидком NH_3 – продукт присоединения $C_3H_6N_6 \cdot MNH_2$ или соли состава $M_3C_3H_3N_6$ (M – атом щелочного металла). При нагр. выше 354 °С разлагается с отщеплением NH_3 и образованием *мелема*. В водных и щелочных р-рах по мере увеличения т-ры и давления М. гидролизуется последовательно до аммелина (ф-ла II), аммелида (III), *циануровой кислоты* (IV) и, наконец, до NH_3 и CO_2. Все р-ции М. идут по аминогруппам.



II III IV

Нитрование смесью HNO_3 и CH_3COOH приводит к образованию моно- и динитромеламинов, галогенирование в водных и неводных средах – к смеси продуктов, содержащих от 1 до 6 атомов галогена. Взаимод. М. с аминами или их гидрохлоридами протекает с образованием алкильных производных М.; кол-во вводимых алкильных групп (от 1 до 3) определяется избытком амина. М. легко реагирует с альдегидами, вступает в конденсацию с целлюлозой, сахарами, гликолями и др. орг. соед., содержащими ОН-группы с образованием смолообразных продуктов.

Пром. способы получения М.: 1. Пиролиз мочевины при 350–500 °С и 5–40 МПа или в присут. катализаторов (Al_2O_3) при той же т-ре и давлении 0,1–1,0 МПа:

$$6CO(NH_2)_2 \rightarrow C_3H_6N_6 + 6NH_3 + 3CO_2$$

2. Из дициандиамида в жидком NH_3 или в р-ре NH_3 в этаноле при 180–500 °С и 4–20 МПа. В лаборатории М. получают аминированием цианурхлорида, а также нагреванием гуанидина или цианамида.

Количественно М. определяют весовым способом в виде солей циануровой или пикриновой к-ты, а также спектрофотометрически в слабокислой среде при длине волны 236 нм.

Применяют М. для получения меламино-формальдегидных смол, дубителей, ионообменных смол, ингибиторов коррозии; хлормеламины – в качестве антиселтиков и отбеливающих ср-в.

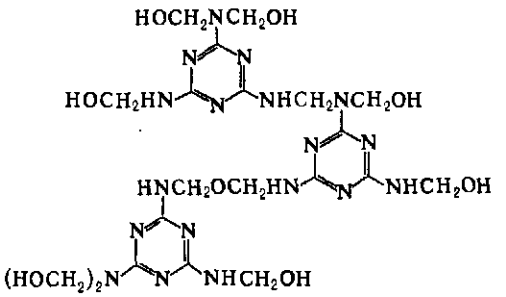
Лит. Альтшулер Л. Н., Заграничный В. И., Кардик В. М., «Хим. пром-сть», 1976, № 12, с. 50–52; Smolin E. M., Rapoport L., S-triazines and derivatives, N. Y., 1959, Bann B., Miller S. A., «Chem. Rev.», 1958, v. 58, № 1, p. 131–72 *В. М. Кардик, В. И. Заграничный.*

МЕЛАМИ́НО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНЫЕ СМО́ЛЫ, термореактивные олигомерные продукты поликонденсации меламина с формальдегидом в присут. щелочных и кислотных катализаторов. Состав продуктов зависит от условий синтеза (мольного соотношения формальдегида и меламина, т-ры, pH среды).

При поликонденсации меламина с формальдегидом происходит гидроксиметилирование меламина по аминогруппам и конденсация образующихся при этом метилольных производных. Вследствие наличия в меламине трех NH_2-групп с ним может прореагировать до шести молекул CH_2O; при этом могут образоваться продукты с разл. степенью замещения – от моно- до гексаметилолмеламина. Присоединение первых трех молекул CH_2O к меламину протекает с большей скоростью, чем последующих трех. Это связано с большими различиями констант равновесия и констант скоростей гидроксиметилирования меламина и его метилольных производных. Так, по мере замещения в меламине от одного до шести атомов H константы скорости гидроксиметилирования уменьшаются почти в 10 раз, а константы равновесия – в 40 раз. Этим и обусловлено образование смеси продуктов, различающихся содержанием метилольных групп в меламине. С увеличением содержания формальдегида в реакц. среде возрастает кол-во продуктов с большей степенью замещения, а также степень превращ. меламина. Так, при молярных соотношениях в поликонденсации (40 °С, pH 9, 24 ч) CH_2O и меламина, равных 1, 3, 5 и 7, степень превращ. меламина составляет 40, 80, 90 и 100%.

Им соответствуют след. составы продуктов р-ции (в %): ок. 30 монометилолмеламина и 7 диметилолмеламина; ок. 36 (моно-), 30 (ди-) и 10 (три-); ок. 27 (моно-), 36 (ди- и три-), 9 (тетра-) и 2 (пента-). Гексаметилолмеламин обнаруживается в составе продуктов лишь при соотношении CH_2O : меламин > 10. При соотношении CH_2O : меламин, равном 30, возрастает кол-во тетра-, пента- и гексаметилолмеламинов до 32, 30 и 12% соотв., а содержание моно-, ди- и триметилолмеламинов уменьшается.

Конденсация метилольных производных меламина завершается образованием термореактивных олигомеров разветвленной структуры. Степень поликонденсации обычно не превышает 3. Ниже приведена структура олигомера:



В пром-сти М.-ф. с. получают по периодич. или непрерывной схеме. Товарный формалин (53–54 мас. ч. в расчете на 100%-ный формальдегид) заливают в реактор, разбавляют водой до 30%-ной концентрации и добавляют р-р щелочи до pH 7,8–8,5. Затем в реактор при работающей мешалке загружают меламин (100 мас. ч.), и реакц. смесь нагревают до 80–95 °С. Поликонденсацию ведут при этой т-ре до достижения «водного числа» смолы (кол-во воды в мл, добавленное к реакц. р-ру до его помутнения), равного 6–15, после чего р-р охлаждают и фильтруют. Смолу получают в виде водного 50%-ного р-ра. С помощью сушки (термической в вакууме, а также распылением) получают порошкообразные М.-ф. с.

Отверждаются М.-ф. с. при нагр. в нейтральной и щелочной средах, при комнатной т-ре – в кислой среде, превращаясь в нерастворимые и неплавкие *сетчатые полимеры*. Продукты отверждения обладают высокой прочностью, дуго-, тепло-, водо-, износо- и светостойкостью, хорошей окрашиваемостью.

Для получения р-римых в орг. р-рителях и водоразбавляемых смол, способных совмещаться с разл. пластификаторами и др. олигомерами и полимерами, осуществляют модификацию М.-ф. с. спиртами (чаще бутиловым), мочевиной, гуанаминами и др. (см., напр., *Мочевино-формальдегидные смолы*).

Применяют М.-ф. с. как связующее в произ-ве аминопластов (напр., пресспорошков, дугостойких прессматериалов, декоративных бумажнослоистых пластиков, асбопластиков, искусств. мрамора), для пропитки бумаги, картона и тканей с целью придания им водостойкости, снижения усадки и придания несминаемости. М.-ф. с., модифицированные спиртами, – основа меламино-алкидных лаков (см. *Алкидные смолы*), а модифицированные Na-солью *п*-аминобензолсульфокислоты – пластификаторы бетонов.

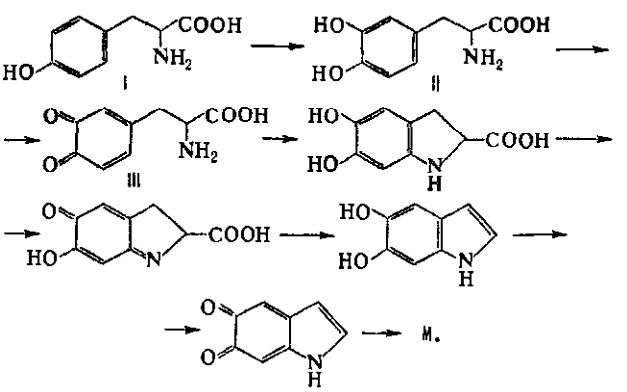
Лит.: Вирпша З., Бжезиньский Я., Аминопласты, пер. с польск., М., 1973; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, 2 изд., М., 1976; Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А., Химия и технология пленкообразующих веществ, М., 1981. *В. К. Нинн.*

МЕЛАНИНЫ (от греч. mélas, род. падеж mélanos – черный), обычно черные или темно-коричневые пигменты животных, растений и микроорганизмов. У высших животных и человека М. – осн. группа пигментов. У животных М. придают окраску шерсти, у птиц – оперению, у человека ответственны за цвет глаз, волос, окраску кожи.

М. – аморфные высокомол. в-ва. Не раств. в воде, минер. к-тах, орг. р-рителях; хорошо раств. в щелочах, а затем выпадают в осадок при подкислении р-ров, что используется для их выделения. Хим. разрушение М. происходит при нагр. выше 200 °С, сплавлении со щелочью, окислении конц. р-рами $KMnO_4$ или H_2O_2.

По предшественникам М. в организме их разделяют на эумеланины, феомеланины и аллломеланины. Эумеланины (черные) и феомеланины (желтые, красные и коричневые) распространены у животных, аллломеланины (черные) – и в растениях, грибах, бактериях. Предшественник эумеланинов – тирозин; из него в организме получаются пигменты, содержащие С, Н, N и О. Предшественники феомеланинов – тирозин и цистеин; в организме превращ. в серосодержащие пигменты. Предшественники аллломеланинов – дифенолы (пирокатехин и др.); из них образуются М., не содержащие азота. В организмах М. находятся в комплексе с белками.

Мн. св-ва и биол. ф-ции М. определяются их способностью функционировать в организме в виде системы фенол–семихинон–хинон. Механизм образования М. окончательно не выяснен. Полагают, что первые стадии биосинтеза М. являются ферментативными и катализируются *о*-дифенол : кислород оксидоредуктазами (напр., тирозиназой, полифенолоксидазой и др.), послед. стадии протекают спонтанно с участием своб. радикалов. Предполагаемый механизм синтеза эумеланинов в организме под влиянием тирозиназы состоит в окислении тирозина (ф-ла I) до 3,4-дигидроксифенилаланина (ДОФА; ф-ла II) и ДОФА-хинона (III) с послед. циклизацией, декарбоксилированием, окислением и полимеризацией по схеме:



М. могут быть получены автоокислением ДОФА, 5,6-дигидроксииндола и др. дифенолов.

Разнообразие исходных мономеров и высокая активность промежут. продуктов делают хим. состав М. разнообразным, а структуру полимера – нерегулярной.

М. характеризуются наличием в их структуре неспаренных электронов и обладают св-вами стабильных своб. радикалов. Эта особенность М. важна для выполнения ими защитных ф-ций в организме. М. не только поглощают разл. излучения, но и нейтрализуют и обезвреживают опасные для клеток своб. радикалы, образующиеся при действии ионизирующего излучения и нек-рых хим. в-в на живые организмы.

М. могут существовать в неск. окислит.-восстановит. состояниях. Они окисляют $Na_2S_2O_4$, восстановленную форму никотинамидадениндинуклеотида (НАДН) и др., восстанавливают феррицианид, цитохром *с* и др. Обладают электрон-транспортными св-вами. Р-ция восстановления ионов Ag до металла с помощью М. – гистохим. тест для их идентификации.

У животных и человека процесс образования М. в организме происходит в спец. клетках – меланоцитах и регулируется гормональной системой, гл. обр. с помощью гормонов гипофиза (α- и β-меланоцитстимулирующих гормонов). Нек-рые физ. факторы (солнечные, УФ и рентгеновские лучи) и хим. реагенты стимулируют образование М. в

36

организме. Повыш. содержание М. наблюдается также в нек-рых злокачеств. опухолях – меланомах.

Лит.: Бриттон Г., Биохимия природных пигментов, пер. с англ., М., 1986; Nicolaus R. A., Melanins, P., 1968; Blois M. S., «Photochemical and biological Reviews», 1978, v. 3, p. 115–34. *Т. А. Телегина.*

МЕЛАНОЦИТСТИМУЛИ́РУЮЩИЙ ГОРМО́Н (МСГ, меланотропин), пептидный гормон гипофиза. Различают 3 типа М. г. – α, β и γ. Для α- и β-М. г. характерно наличие в структуре общего гептапептида Met—Glu—His—Phe——Arg—Trp—Gly (букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*); γ-М. г. содержит общий для всех типов М. г. тетрапептид His—Phe—Arg—Trp.

Для первичной структуры α-М. г. характерна высокая консервативность. У большинства млекопитающих он представляет собой тридекапептид (мол. м. 1665) с ацетилированной N-концевой и амидированной С-концевой аминокислотами: $CH_3C(O)NH$—Ser—Tyr—Ser—Met—Glu—His—— Phe—Arg—Trp—Gly—Lys—Pro—Val—$C(O)NH_2$.

β-М. г. мн. млекопитающих состоит из 18 аминокислотных остатков, напр. у обезьян полипептидная цепь имеет след. аминокислотную последовательность: H_2N—$\overset{1}{\text{Asp}}$—$\overset{2}{\text{Glu}}$—

$\overset{3}{\text{Gly}}$—$\overset{4}{\text{Pro}}$—$\overset{5}{\text{Tyr}}$—$\overset{6}{\text{Arg}}$—$\overset{7}{\text{Met}}$—$\overset{8}{\text{Glu}}$—$\overset{9}{\text{His}}$—$\overset{10}{\text{Phe}}$—$\overset{11}{\text{Arg}}$—

$\overset{12}{\text{Trp}}$—$\overset{13}{\text{Gly}}$—$\overset{14}{\text{Ser}}$—$\overset{15}{\text{Pro}}$—$\overset{16}{\text{Pro}}$—$\overset{17}{\text{Lys}}$—$\overset{18}{\text{Asp}}$—COOH. У др. видов млекопитающих встречаются замены остатков аминокислот по сравнению с β-М. г. обезьяны в положениях 2, 6, 8 и 16. У человека β-М. г. состоит из 22 аминокислотных остатков (мол. м. 2661) и содержит, в отличие от других β-М. г. млекопитающих, на N-конце остаток тетрапептида H_2N—Ala—Glu—Lys—Lys—.

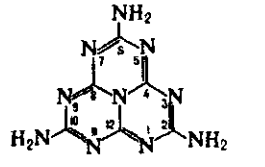
γ-М. г. в настоящее время идентифицирован в гипофизе лишь незначит. числа млекопитающих и рыб. У крысы он является гликопептидом, построенным из 25 остатков аминокислот, у др. видов предполагается существование и более низкомол. γ-М. г.

М. г. синтезируются и секретируются в кровь промежут. долей гипофиза, где они образуются из общего предшественника – проопиомеланокортина. Причем α-М. г. образуется в ходе процессинга (превращений) *адренокортикотропина*, а β-М. г. – *β-липотропина*, в состав к-рых входят аминокислотные последовательности М. г. Предшественник γ-М. г. – N-концевой фрагмент (т. наз. 16К-фрагмент) проопиомеланокортина.

Осн. роль М. г. в организме заключается в стимуляции ф-ции и роста меланоцитов, вырабатывающих пигмент меланин, т. е. в регуляции пигментации. α- и β-М. г. обладают высокой липотропной активностью (стимулируют распад жира в жировых депо). α-М. г. участвует также в терморегуляции тела и обладает невысокой стероидогенной активностью. Предполагают, что у плодов он является осн. гормоном, регулирующим ф-цию надпочечников,. Помимо гипофиза М. г. обнаружен в разл. отделах головного мозга. Этот гормон имеет, по-видимому, внегипофизарное происхождение и играет важную роль в регуляции поведенческих р-ций и в механизмах памяти у человека и животных. Эта активность М. г. обусловлена наличием в их структуре гептапептида, общего для α- и β-М. г., адренокортикотропина и β-липотропина. Др. эффекты М. г. также в той или иной степени связаны с этим гептапептидом.

Лит.: Панков Ю. А., в кн.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 52–54; Розен В. Б., Основы эндокринологии, 2 изд., М., 1984, с. 62–67. *Ю. М. Кеда.*

МЕЛЕ́М (2,6,10-триамино-*сим*-гептазин, триамид циамеллуровой к-ты), мол. м. 218,13; аморфное в-во серого цвета, плотн. 1,686 г/см³; $\Delta H^0_{сгор}$ – 3236,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 15,7 кДж/моль; плохо раств. в орг. р-рителях, воде, р-рах к-т и щелочей. М. – основание; pK_{a_1} 12,6, pK_{a_2} 2,17, pK_{a_3} 0,94, pK_{a_4} – 1,83. Термически стоек до 450 °С, выше этой т-ры



кондеисируется с выделением NH_3 в термостойкий полимер. Нагревание М. в щелочной среде приводит к циамеллуровой к-те или к ее моно- и диамидам. При длит. кипячении в конц. щелочах гептазиновое кольцо М. распадается с образованием производного *сим*-триазина – аммелида (см. *Меламин*). В к-тах М. устойчив, однако при длит. кипячении с разбавленными водными р-рами HNO_3 или HCl разлагается до циануровой к-ты; с конц. р-рами сильных к-т образует соли. При сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются цианаты, при сплавлении с роданистым К – гидромелонат К. При взаимод. с NH_3 при 300 °С под давлением М. аминируется до меламина. С формальдегидом образует триметилолмелем.

В пром-сти М. получают в осн. нагреванием дициандиамида или меламина до 450 °С при атм. давлении. Он м. б. также получен из циануровой к-ты при нагр. под давлением до 10 МПа или из мочевины, аммелина или аммелида при нагр. под давлением до 1 МПа.

Количественно М. определяют спектрофотометрически в слабокислой среде при λ 288 нм.

М. и его производные применяют для получения термостойких смол, кремнийорг. соед., полимеров с улучшенными физ.-мех. св-вами, огнестойкого линолеума, огнезащитных вспучивающихся покрытий, прочных строит. р-ров.

Лит.: Финкельштейн А. И., Спиридонова Н. В., «Успехи химии», 1964, т. 33, в. 7, с. 900–11; Карлик В. М., Заграничный В. И., Альтшулер Л. Н., «Хим. пром-сть», 1981, № 8, с. 16–17. *В. М. Карлик, В. И. Заграничный.*

МЕЛЬХИО́Р, см. *Меди сплавы.*

МЕМБРА́ННЫЕ ПРОЦЕ́ССЫ РАЗДЕЛЕ́НИЯ, основаны на преим. проницаемости одного или неск. компонентов жидкой либо газовой смеси, а также коллоидной системы через разделительную перегородку – мембрану. Фаза, прошедшая через нее, наз. пермеатом (иногда – фильтратом), задержанная – концентратом. Движущая сила М. п. р. – разность хим. или электрохим. потенциалов по обе стороны перегородки. Мембранные процессы м. б. обусловлены градиентами давления (баромембранные процессы), электрич. потенциала (электромембранные процессы), концентрации (диффузионно-мембранные процессы) или комбинацией неск. факторов.

Разделение с помощью мембран – результат конкурирующих взаимод. компонентов смеси с пов-стью перегородки. Эффективность разделения оценивают след. показателями: селективностью $\varphi = 1 - c_2/c_1$, где c_1 и c_2 – концентрации компонентов исходной смеси и пермеата; коэф. разделения $K_р = (c_{A,1}/c_{A,2})/(c_{B,1}/c_{B,2})$, где $c_{A,1}$, $c_{B,1}$ и $c_{A,2}$, $c_{B,2}$ – концентрации компонентов A и B в начальной смеси и пермеате; проницаемостью (уд. производительностью) мембран $G = V/F\tau$, где V – кол-во смеси, прошедшей за время τ через мембрану, и определяемое по ур-нию $V^2 + 2VC = K\tau$, в к-ром C и K – эмпирич. константы, F – площадь пов-сти перегородки.

Вследствие различной скорости прохождения компонентов смеси через мембрану происходит т. наз. концентрационная «поляризация», при к-рой в пограничном слое около пов-сти перегородки накапливается в-во, имеющее наименьшую скорость проницания. В результате при разделении жидких смесей снижаются движущая сила процесса и соотв. селективность, производительность и срок службы мембран. Кроме того, возможно осаждение на мембране труднорастворимых солей, а также гелеобразование высокомол. соединений, что приводит к необходимости очистки мембран (см. ниже). Для уменьшения влияния концентрационной поляризации и улучшения работы мембран разделяемую систему перемешивают, что способствует выравниванию концентраций компонентов у пов-сти перегородки и в ядре потока. Перемешивание осуществляют путем увеличения скорости потока (до 3–5 м/с); турбулизацией р-ра путем применения спец. вставок в виде сеток, перфорированных

или гофрированных листов, спиралей, шариков; использованием ультразвука и т. д. При разделении газовых смесей благодаря высоким коэф. диффузии компонентов через мембраны концентрационная поляризация мала и ее можно не учитывать.

Др. фактор, оказывающий влияние на М. п. р., – продольное (обратное) перемешивание системы. По мере распределения компонентов между исходным потоком и пермеатом возникает соответствующий концентрационный профиль, к-рый приводит к продольному выравниванию концентраций из-за молекулярной диффузии. При использовании турбулизирующих вставок наиб. воздействие на продольный перенос оказывает конвективная диффузия.

М. п. р. могут быть осложнены также рядом др. факторов, напр. недостаточной стойкостью мембран к агрессивным средам и действию микроорганизмов. Хим. стойкость мембран, напр., к гидролизу обеспечивается тщательным подбором материала, характеристик рабочей среды и условий проведения процесса. Для предотвращения биол. обрастания, а иногда и разрушения мембран нек-рыми видами микроорганизмов исходную смесь хлорируют, напр. Cl_2 или гипохлоритами, обрабатывают р-ром $CuSO_4$ либо формальдегидом, а также подвергают озонированию и УФ облучению.

Основные типы мембран и их очистка. Различают мембраны монолитные (сплошные), пористые, асимметричные (двухслойные), составные (композиционные) и др., а также *мембраны жидкие* и *мембраны ионообменные* (о получении мембран и их св-вах см. *Мембраны разделительные*).

В процессе эксплуатации пов-сть мембран загрязняется, что приводит к резкому ухудшению показателей М. п. р. Один из способов, снижающих загрязнение мембран, – предварит. очистка системы (см., напр., *Водоподготовка, Жесткость воды*). Методы очистки мембран условно подразделяют на механические, гидромеханические, физические и химические. Мех. очистка – обработка пов-сти перегородок эластичной губкой (нередко с применением моющих ср-в), не обладающей абразивными св-вами, полиуретановыми шарами и т. п. Гидродинамич. очистка – воздействие на загрязненную пов-сть мембран пульсаций разделяемой смеси или промывной жидкости (обычно воды), турбулизация потока, промывка газожидкостной эмульсией (как правило, смесью воды и воздуха); обратная продувка мембран (особенно микрофильтров) сжатым воздухом; обратный ток смеси, резкое снижение давления в системе (загрязнения отслаиваются от перегородки и вымываются сильным потоком воды). Физ. очистка – воздействие на перегородки электрич., магн. и ультразвуковых полей. Хим. очистка – промывка рабочей пов-сти мембран разб. р-рами к-т или щелочей, р-ром I_2 и т. д.

Баромембранные процессы (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация) обусловлены градиентом давления по толщине мембран, в осн. полимерных, и используются для разделения р-ров и коллоидных систем при 5–30 °С. Первые два процесса принципиально отличаются от обычного *фильтрования*. Если при нем продукт откладывается в виде кристаллич. или аморфного осадка на пов-сти фильтра, то при обратном осмосе и ультрафильтрации образуются два р-ра, один из к-рых обогащен растворенным в-вом. В этих процессах накопление данного в-ва у пов-сти мембраны недопустимо, т. к. приводит к снижению селективности и проницаемости мембраны (о различии между микрофильтрацией и фильтрованием см. ниже).

Обратный осмос (гиперфильтрация) – разделение р-ров низкомол. соединений благодаря различной подвижности компонентов в порах мембран. В случае самопроизвольного перехода р-рителя через мембрану в р-р (рис. 1, *а*) давление, при к-ром наступает равновесие (рис. 1, *б*), наз. осмотическим (см. *Осмос*). Если со стороны р-ра приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 1, *в*), р-ритель будет переноситься в обратном направлении (отсюда назв. процесса). Поскольку мембраны обычно не обладают идеальной проницаемостью, наблюдается нек-рое проникание через них растворенного в-ва. Поэтому движущая сила обратного осмоса (а также ультра- и микрофильтрации) $\Delta p = p - (\pi_1 - \pi_2) = p - \Delta\pi$, где p – давление над исходным р-ром, π_1 и π_2 – осмотич. давления р-ра и пермеата. Рабочее давление процесса 1–10 МПа. Размеры молекул или ионов растворенного в-ва, а также р-рителя и размеры мембранных пор имеют одинаковый порядок [$(1 - 5)\cdot 10^{-3}$ мкм].

Селективность и проницаемость мембран для обратного осмоса определяются рабочими т-рой и давлением и, кроме того, pH, концентрацией и природой исходной смеси. С повышением т-ры вследствие снижения вязкости р-ра величина G возрастает, а φ изменяется в зависимости от природы растворенных компонентов: соотв. увеличивается и уменьшается при разделении водных р-ров неполярных и полярных соединений. Помимо этого, при высокой т-ре происходит постепенное уплотнение (усадка) мембран, что снижает их ресурс. С повышением давления проницаемость перегородок проходит через максимум, а селективность, как правило, возрастает. Под действием рабочего давления мембраны также уплотняются, что способствует уменьшению G, но практически не вызывает изменения φ. Скорость уплотнения несколько снижается, если процесс осуществляют при небольших т-ре и давлении или при использовании композитных мембран. Наилучшие условия работы полимерных перегородок достигаются в случае разделения смесей в нейтральной среде при комнатной т-ре.

Концентрация растворенных в-в в р-ре – важный фактор, определяющий не только характеристики мембран, но и возможность применения всех баромембранных процессов, в т. ч. обратного осмоса. Последний эффективно используют обычно при концентрациях электролитов в р-рах от 5 до 20% по массе. Для р-ров орг. соединений интервал концентраций шире и определяется размерами молекул в-ва, их строением и степенью взаимод. с материалом мембраны. От концентрации растворенных в-в зависит также способность мн. из них, напр. $ZnCl_2$ и перхлоратов, к сольватации (в случае водных р-ров – к гидратации), к-рая нарушает структуру мембран вследствие их обезвоживания и приводит к снижению осн. характеристик.

На селективность и в значит. степени на проницаемость мембран оказывает влияние природа исходной смеси. Принципы разделения обратным осмосом р-ров в-в различной природы состоят в следующем: неорг. соединения (электролиты) задерживаются мембранами, как правило, лучше, чем орг. в-ва той же мол. массы; среди родственных соед. (напр., гомологов) лучше задерживаются в-ва с большей мол. массой; соед., к-рые могут образовывать связь (напр., водородную) с мембраной, задерживаются ею тем лучше, чем

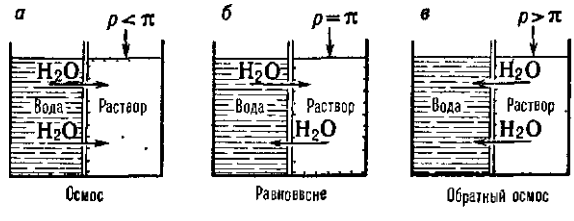


Рис. 1. Условия возникновения обратного осмоса: p – давление над исходным р-ром, π – осмотич. давление

менее прочна эта связь. При разделении р-ров нек-рых орг. соединений, напр. фенола и его производных, селективность мембран отрицательна, т. е. пермеат обогащается растворенным в-вом.

Ультрафильтрация – разделение р-ров низкомол. соединений, а также фракционирование и концентрирование последних под действием разности давлений до и после мембраны. Вследствие малых осмотич. давлений высокомол. соединений и низкого гидравлич. сопротивления мембран ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких избыточных давлениях (0,1–1 МПа). В отличие от

обратного осмоса ультрафильтрацию используют для разделения систем, в к-рых мол. масса растворенных компонентов намного больше мол. массы р-рителя. Условно принимают, что для водных р-ров мол. масса концентрата должна быть более 500. Процесс осуществляют с помощью, как правило, полимерных мембран, имеющих размер пор (0,01–0,1 мкм); закономерности ультрафильтрации и обратного осмоса в осн. совпадают, расходы энергии соизмеримы.

Микрофильтрация (мембранная фильтрация) – разделение коллоидных систем и осветление р-ров отделением от них взвешенных микрочастиц. Процесс занимает промежуточное положение (без резко выраженных границ) между ультрафильтрацией и фильтрованием, проводится под давлением 0,01–0,1 МПа и отличается от др. баромембранных процессов, осуществляемых без фазовых превращений, возможностью образования на пов-сти мембраны твердой фазы (осадка солей). Размеры микрочастиц и пор проницаемых перегородок идентичны (0,1–10 мкм). Наряду с полимерными мембранами для микрофильтрации перспективны также ядерные фильтры.

Баромембранные процессы используются во мн. отраслях народного хозяйства и в лаб. практике: для опреснения соленых и очистки сточных вод, напр. разделения азеотропных и термолабильных смесей, концентрирования р-ров и т. п. (обратный осмос); для очистки сточных вод от высокомол. соединений, концентрирования тонких суспензий, напр. латексов, выделения и очистки биологически активных в-в, вакцин, вирусов, очистки крови, концентрирования молока, фруктовых и овощных соков и др. (ультрафильтрация); для очистки технол. р-ров и воды от тонкодисперсных в-в, разделения эмульсий, предварительной подготовки жидкостей, напр. морской и солоноватых вод перед опреснением, и т. д. (микрофильтрация).

Электромембранные процессы обусловлены градиентом электрич. потенциала по толщине мембран. Наиб. применение нашел электродиализ – разделение р-ров под действием электродвижущей силы, к-рая создается по обе стороны полимерных и неорг. перегородок [размер пор $(2–8)\cdot10^{-3}$ мкм], проницаемых для любых ионов (отделение электролитов от неэлектролитов), или ионообменных мембран, проницаемых лишь для катионов либо только для анионов (обессоливание водных р-ров или фракционирование солей). Аппараты с ионообменными перегородками (электродиализаторы), напр. для обессоливания р-ров NaCl (рис. 2), состоят из ряда камер (ячеек), по к-рым перемещаются р-ры электролитов. В крайних камерах располо-

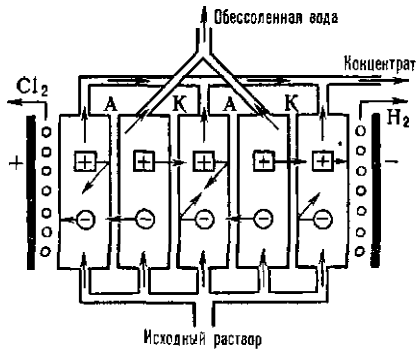


Рис 2. Многокамерный электродиализатор для обессоливания растворов NaCl: А, К – соотв. анионо- и катионообменные мембраны.

жены электроды. Поскольку катионообменные мембраны пропускают лишь катионы, а анионообменные – только анионы, камеры поочередно обогащаются и обедняются электролитом. В результате исходный р-р разделяется на два потока – обессоленный и концентрированный. Разделение ионов с одинаковым знаком заряда происходит вследствие различия между скоростями их переноса через перегородку.

Осн. характеристики аппаратов, состоящих из n ячеек: уд. производительность $G = mIFn/95{,}24\cdot10^3$ моль/с, где I – плотность тока (в А/см^2), F – площадь пов-сти мембраны (в см^2), m – число хим. эквивалентов исходного в-ва на 1 моль; общий перепад электрич. потенциалов $\Delta E = E_D + I(R_м + R_р)n$ (в кВ), причем E_D – сумма потенциалов разложения и перенапряжения на электродах, $R_м$ и $R_р$ – соотв. электрич. сопротивления мембраны и р-ра; потребляемая мощность $N = 10^{-3}IFE_D + 1I(R_м + R_р)n$ (в кВт); уд. потребляемая мощность $N_{уд} = 0{,}02651\,(R_м + R_р)$ (в кВт/моль). Электродиализ широко используют для обессоливания морской и солоноватой вод, сахарных р-ров, молочной сыворотки и др., а также для извлечения минерального сырья из соленых вод.

Диффузионно-мембранные процессы (мембранное газоразделение, испарение через мембрану, диализ) обусловлены градиентом концентрации по толщине пористых либо непористых мембран на основе полимеров или с жёсткой структурой. Используются для разделения газовых и жидких смесей.

Мембранное газоразделение – разделение на компоненты газовых смесей или их обогащение одним из компонентов. При использовании пористых перегородок с преим. размером пор $(5–30)\cdot10^{-3}$ мкм разделение газов происходит вследствие т. наз. кнудсеновской диффузии. Для ее осуществления необходимо, чтобы длина своб. пробега молекул была больше диаметра пор мембраны, т. е. частота столкновений молекул газа со стенками пор превышала частоту взаимных столкновений молекул. Поскольку средние скорости молекул в соответствии с кинетич. теорией газов обратно пропорциональны квадратному корню их масс, компоненты разделяемой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. В результате пермеат обогащается компонентом с меньшей мол. массой, концентрат – с большей. Коэф. разделения смеси $K_р = n_1/n_2 = (M_2/M_1)^{0,5}$, где n_1 и n_2 – числа молей компонентов соотв. с мол. массами M_1 и M_2. В реальных условиях весьма трудно с помощью пористых мембран обеспечить чисто кнудсеновский механизм разделения компонентов. Это объясняется адсорбцией или конденсацией их на стенках пор перегородки и возникновением дополнительного т. наз. конденсационного либо поверхностного газового потока, наличие к-рого приводит к снижению $K_р$.

При применении непористых мембран разделение газов осуществляется за счет разной скорости диффузии компонентов через перегородки. Для таких мембран проницаемость газов и паров на 2–3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше. Кол-во газа, проходящего через единицу площади пов-сти сплошной перегородки в единицу времени, определяется по ф-ле: $V = K_г \times [(c_1 - c_2/\delta)] = K_г[(p_1 - p_2)/\delta]$, где c_1, c_2 и p_1, p_2 – соотв. концентрации и парциальные давления проникающего компонента в газовом потоке по обе стороны мембраны толщиной δ; $K_г$ – коэф. газопроницаемости. С повышением т-ры величина G для непористых перегородок возрастает, однако, как правило, снижается φ, к-рую в первом приближении можно представить как соотношение коэф. газопроницаемости чистых компонентов разделяемой смеси, напр. для воздуха $\varphi_{O_2} = K_{г,O_2}/K_{г,N_2}$.

Мембранное газоразделение применяют: с помощью пористых мембран – в производстве обогащенного U, для очистки воздуха от радиоактивного Kr, извлечения He из прир. газа и т. п.; посредством непористых мембран – для выделения H_2 из продувочных газов произ-ва NH_3 и др. (преим. металлич. перегородки на основе сплавов Pd), для обогащения воздуха кислородом, регулирования газовой среды в камерах плодоовощехранилищ, извлечения H_2, NH_3 и He из прир. и технол. газов, разделения углеводородов и в перспективе для рекуперации оксидов S из газовых выбросов (гл. обр. полимерные мембраны).

Испарение через мембрану – разделение жидких смесей, компоненты к-рых имеют разные коэф. диффузии. Из

исходного р-ра через мембрану в токе инертного газа или путем вакуумирования отводятся пары пермеата, к-рые затем конденсируются. При разделении происходят сорбция мембраной растворенного в-ва, диффузия его через перегородку и десорбция в паровую фазу, процесс описывается ур-нием Фика. Состав паров зависит от т-ры процесса (влияние давления на его характеристики незначительно), материала мембраны, состава р-ра и др. Для увеличения скорости процесса р-р нагревают до 30–60 °С. Мембраны – обычно непористые полимерные пленки из резины, целлофана, полипропилена или полиэтилена, фторопласта и т. п. Больший эффект разделения достигается при использовании для изготовления мембран лиофильных материалов. Скорость проницания компонентов через перегородки выше для частиц: а) с меньшей мол. массой в ряду гомологов, б) с одинаковыми мол. массой и меньшими размерами, в) с одинаковой мол. массой, но менее сложных по структуре, г) с хорошей растворимостью в материале и высоким коэф. диффузии через него.

Сплошные диффузионные мембраны обладают большим гидродинамич. сопротивлением, поэтому их следует применять в виде закрепленных на пористых подложках ультратонких пленок толщиной 0,02–0,04 мкм. Процесс используют для разделения азеотропных смесей, жидких углеводородов, водных р-ров карбоновых к-т, кетонов и аминов, смещения равновесия в хим. р-циях путем удаления одного из продуктов (напр., воды при этерификации), очистки сточных вод и др.

Диализ – разделение растворенных в-в, различающихся мол. массами. Процесс основан на неодинаковых скоростях диффузии этих в-в через проницаемую мембрану, разделяющую конц. и разб. р-ры. Под действием градиента концентрации растворенные в-ва с разными скоростями диффундируют через мембрану в сторону разб. р-ра. Скорость переноса в-в снижается вследствие диффузии р-рителя (обычно воды) в обратном направлении. Для диализа используют, как правило, нитро- и ацетатцеллюлозные мембраны. Площадь их пов-сти рассчитывается из ур-ния $F = K_д F \Delta c / V$, где V – кол-во пермеата, Δc – разность концентраций в-ва по обе стороны мембраны, т. е. движущая сила процесса, $K_д = (1/\beta_1 + \delta/D + 1/\beta_2)^{-1}$ – коэф. массопередачи, или диализа, определяемый экспериментально, причем β_1 и β_2 – соотв. коэф. скорости переноса в-ва в конц. р-ре к перегородке и от нее в разб. р-ре, δ – толщина мембраны, D – коэф. диффузии растворенного в-ва. Процесс используют в произ-ве искусственных волокон (отделение отжимной щелочи от гемицеллюлозы), ряда биохим. препаратов, для очистки р-ров биологически активных в-в.

Мембранные аппараты подразделяют на плоскокамерные, трубчатые, рулонные, с полыми волокнами, а также электродиализаторы (см. выше). В плоскокамерных аппаратах (рис. 3) разделительный элемент состоит из двух плоских

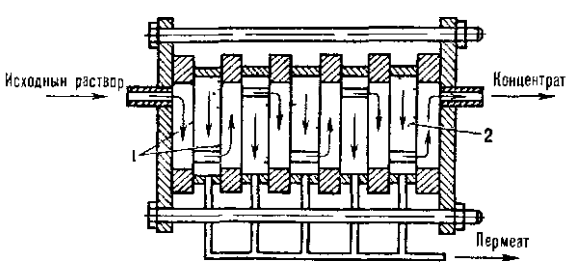


Рис. 3. Плоскокамерный многосекционный аппарат типа «фильтр пресс»: 1 – мембрана, 2 – дренажный материал.

(листовых) мембран, между к-рыми расположен пористый дренажный материал. Элементы размещены на небольшом расстоянии один от другого (0,5–5 мм), в результате чего между ними образуются мембранные каналы, по к-рым циркулирует разделяемая смесь. Образовавшийся концентрат выводится из аппарата, а пермеат отводится по дренажному материалу в коллектор. Для турбулизации потока путем поперечного перемешивания и предотвращения соприкосновения проницаемых элементов применяют сетку-сепаратор. В случае необходимости значит. концентрирования исходного р-ра в аппарате устанавливают неск. последовательно работающих секций. Пов-сть разделительной мембраны, приходящаяся на единицу объема аппарата, т. е. плотность упаковки мембраны, для плоскокамерных аппаратов низка (60–300 м^2/м^3), поэтому их используют в установках небольшой производительности для разделения жидких и газовых смесей.

Трубчатые аппараты (рис. 4) состоят из набора пористых дренажных трубок диаметром 5–20 мм, на внутр. или наружной пов-сти к-рых расположены мембраны. В соответствии с этим исходный поток направляют в трубное либо межтрубное пространство. Трубчатые аппараты, в к-рых плотность упаковки мембран составляет 60–200 м^2/м^3, используются для очистки жидких сред от загрязнений, опреснения воды с высокой концентрацией солей, а также для разделения газовых смесей.

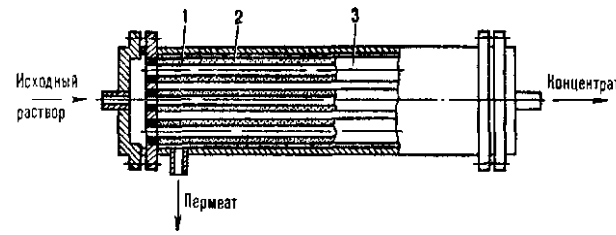


Рис. 4. Трубчатый аппарат: 1 – мембрана, 2 – дренажный материал, 3 – трубчатый фильтрующий элемент.

В рулонных, или спиральных, аппаратах (рис. 5) мембранный элемент имеет вид пакета; три его кромки герметизированы, а четвертая прикреплена к перфорированной трубке для отвода пермеата, на к-рую накручивается пакет вместе с сеткой-сепаратором. Разделяемый поток движется в осевом направлении по межмембранным каналам, а пермеат – спиралеобразно по дренажному материалу и поступает в отводящую трубку. Аппараты этого типа отличаются высокой плотностью упаковки мембран (300–800 м^2/м^3), но сложнее, чем плоскокамерные, в изготовлении. Они используются в установках средней и большой производительности для разделения жидких и газовых смесей.

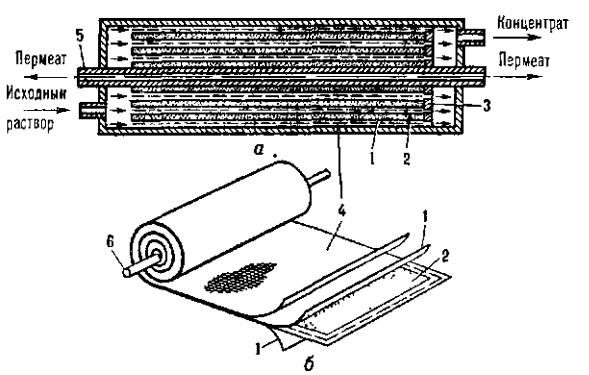


Рис. 5. Рулонный аппарат: *а* – корпус, *б* – фильтрующий элемент: 1 – мембрана, 2 – дренажный материал, 3 – фиксатор, 4 – сепаратор, 5 – отводная трубка.

В аппаратах с волокнистыми мембранами (рис. 6) рабочий элемент обычно представляет собой цилиндр, в к-рый помещен пучок полых волокон с наружным диаметром 80–100 мкм и толщиной стенки 15–30 мкм. Разделяемый р-р, как правило, омывает наружную пов-сть волокна, а по

его внутр. каналу выводится пермеат. Благодаря высокой плотности упаковки мембран (до 20 000 $м^2/м^3$) эти аппараты применяют в опреснительных установках большой производительности (десятки тыс. $м^3$/сут).

Для обратного осмоса, как правило, используют плоскокамерные, трубчатые и рулонные аппараты; для ультрафильтрации – плоскокамерные и трубчатые; для микрофильтрации – те же аппараты, а также обычные патронные фильтры; для электродиализа – кроме электродиализаторов, иногда плоскокамерные и с полыми волокнами, снабженные подводкой электропитания; для мембранного газоразделения – рулонные, плоскокамерные и трубчатые; для испарения через мембрану – те же аппараты, что и для баромембранных процессов, снабженные системами подогрева, вакуумирования, подачи инертного газа и конденсаторами паров; для диализа – плоскокамерные и др. мембранные.

М. п. р. осуществляют, как правило, при т-ре окружающей среды без фазовых превращений и применения хим. реагентов, что наряду с простотой аппаратурного оформления и его обслуживания определяет их экономичность и широкие перспективы для создания принципиально новых, малоэнер-

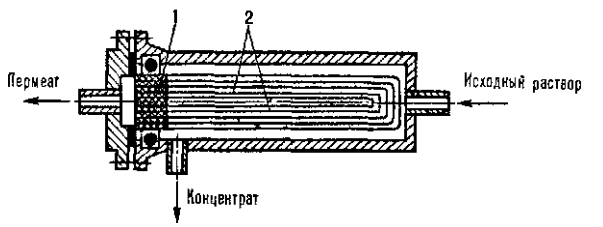


Рис. 6. Аппарат с волокнистой мембраной: 1 – трубная решетка с открытыми концами волокон; 2 – полое волокно.

гоемких и экологически чистых произ-в (см. также *Безотходные производства*). Для организации и практич. реализации работ в области мембранных технологий в СССР создан (1986) межотраслевой науч.-техн. комплекс «Мембраны».

Лит.: Дытнерский Ю. И., Мембранные процессы разделения жидких смесей, М., 1975; его же, Обратный осмос и ультрафильтрация, М., 1978; его же, Баромембранные процессы, М., 1986; Технологические процессы с применением мембран, под ред. Р. Лейси и С. Лёба, пер. с англ., М., 1976; Николаев Н. И., Диффузия в мембранах, М., 1980; Хванг С.-Т., Каммермейер К., Мембранные процессы разделения, пер. с англ., М., 1981; Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е., Полимерные мембраны, М., 1981; «Успехи химии», 1988, т. 57, в. 6. *Ю. И. Дытнерский.*

МЕМБРА́ННЫЙ КАТА́ЛИЗ, основан на избират. переносе через катализатор, как через мембрану, одного из в-в, участвующих в р-ции. Мембраной (мембранным катализатором) может служить сам катализатор или к.-л. материал с нанесенным на него каталитически активным в-вом.

В М. к. используют монолитные мембранные катализаторы, состоящие из металла или его сплава и не имеющие сквозных пор, а также пористые и композиционные катализаторы. Монолитные мембранные катализаторы (ММК) обычно представляют собой металлич. фольгу или тонкостенную трубку. Для р-ций с участием H_2 ММК служат Pd и его сплавы, с участием O_2–Ag. При этом водород или кислород, пропускаемые с одной стороны ММК, проникают через катализатор в атомарной форме, активной для присоединения к модекулам, адсорбированным на противоположной пов-сти катализатора. В результате этого увеличивается общая скорость р-ций, возрастает селективность катализатора в р-циях образования продуктов неполного гидрирования или окисления. Напр., на ММК из Pd-сплава селективно происходит гидрирование циклопентадиена в циклопентен (выход 98%), а на катализаторах из Ag–окисление спиртов в альдегиды. Высокая селективность р-ции обусловлена также тем, что степень заполнения пов-сти катализатора субстратом не зависит от степени заполнения ее газом, поступающим через катализатор. При дегидрировании и дегидроциклизации удаление из зоны р-ции образующегося H_2, благодаря его диффузии через мембрану, подавляет обратные и побочные процессы. Так, на ММК из сплава Pd (15%) и Rh (85%) 1,2-циклогександиол дегидрируется в пирокатехин с выходом 95% без образования, в отличие от р-ции на обычном катализаторе, побочного продукта – фенола.

На ММК возможен также М. к. с переносом водорода и азота в виде атомов через мембрану из Fe; на противоположной пов-сти они соединяются в молекулы NH_3, концентрация к-рых намного превосходит равновесную для р-ции молекулярных H_2 и N_2 в тех же условиях.

Пористые мембранные катализаторы (ПМК) обычно представляют собой пористые пластины или трубки, у к-рых поверхностный слой или весь объем каталитически активен. В отличие от монолитных катализаторов, они не обеспечивают подведения атомарного реагента в зону р-ции, но позволяют подавать большие кол-ва газообразного реагента или более равномерно распределять его в жидком. Так, ПМК используют при гидрировании хлопкового масла, ожижении угольной пасты и др. Положит. особенности монолитных и пористых катализаторов сочетаются при создании композиционных мембранных катализаторов (КМК). Они обычно состоят из пористого, механически прочного листа каталитически неактивного в-ва и тонкой, но сплошной пленки активного в-ва. Для формирования последней может потребоваться промежут. непористый слой, и тогда катализатор становится трехслойным, как, напр., металлокерамич. лист, покрытый слоем термостойкого и газопроницаемого полимера с нанесенным на него слоем Pd или его сплава (толщиной до 10 мкм). КМК содержат гораздо меньше металла на единицу пов-сти, чем монолитные, более устойчивы, проницаемы для H_2 при более низких т-рах, что позволяет гидрировать термически нестойкие в-ва.

Преимущество М. к. перед обычным обусловлено также избират. переносом энергии, необходимой для р-ции. Если р-ция на одной из пов-стей катализатора сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы, то на др. пов-сти становится возможной р-ция с возрастанием энергии Гиббса. Кроме того, перенос тепла, к-рое выделяется при экзотермич. присоединении H_2, протекающем на одной пов-сти катализатора, облегчает проведение на др. его стороне сопряженной эндотермич. р-ции дегидрирования без сложных теплообменных устройств. Так, сопряжение дегидрирования нафтенов или олефинов с гидродеалкилированием гомологов бензола на ММК повышает скорости обеих р-ций и выходы целевых продуктов по сравнению с теми, к-рые наблюдаются при раздельном их осуществлении. При дегидрировании изопропанола, сопряженном с гидрированием циклопентадиена на ММК из сплава Pd–Ru, на др. сторону мембраны переносится в 2,5 раза больше H_2, чем при проведении отдельной р-ции дегидрирования.

М. к. дает возможность перейти к непрерывным, малостадийным процессам при произ-ве хим. реактивов, душистых в-в, лек. препаратов и др. продуктов высокой чистоты. При этом устраняются потери драгоценных металлов из катализаторов, уменьшается число технол. операций и кол-во отходов, отпадает необходимость в реакторах высокого давления. Для гидрирования вместо дорогого электролитич. водорода м. б. использованы газы хим. и нефтеперерабатывающей пром-сти, богатые водородом.

По механизму М. к. происходят важнейшие процессы метаболизма на ферментах, закрепленных в биомембранах с избират. проницаемостью.

Лит.: Грязнов В. М., «Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 4, с. 794–96; Грязнов В. М., Смирнов В. С., «Успехи химии», 1974, т. 43, в. 10, с. 1716–38; Металлы и сплавы как мембранные катализаторы, М., 1981; Грязнов В. М., в кн.: Физическая химия. Современные проблемы, М., 1982, с. 96–133; его же, в кн.: Благородные металлы, М., 1984, с. 491–505; Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода, М., 1985; Gryaznov V. M., «Z. Phys. Chem. Neue Folge», 1986, Bd 147, S. 123–132. *В. М. Грязнов.*

МЕМБРА́ННЫЙ ПОТЕНЦИА́Л, разность электрич. потенциалов между р-рами электролитов α и β, разделенных проницаемой мембраной *m*: $\Delta_\beta^\alpha\varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta$. В частном случае, когда мембрана проницаема только для определенного

иона B^{z_B} (z_B – зарядовое число), общего для р-ров электролитов α и β, М. п. (иногда его наз. потенциалом Нернста) рассчитывают по ф-ле:

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = \Delta_\beta^\alpha \varphi_B^0 + \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{a_B^\beta}{a_B^\alpha}, \qquad (1)$$

где F – число Фарадея, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра, a_B^β, a_B^α – активности иона B в р-рах β и α, $\Delta_\beta^\alpha \varphi_B$ – стандартный потенциал распределения иона B, равный

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi_B^0 = \frac{\mu_B^{0,\beta} - \mu_B^{0,\alpha}}{z_B F},$$

где $\mu_B^{0,\beta}$, $\mu_B^{0,\alpha}$ – стандартные хим. потенциалы иона B в р-рах β и α соответственно. В такой системе М. п. не зависит от толщины мембраны и ее структуры, механизма переноса иона и его подвижности.

В общем случае для мембран, проницаемых для одних сортов ионов и не проницаемых для других, при расчете М. п. требуется введение определенных приближений в зависимости от толщины мембраны, ее состава и строения, а также от механизма переноса. В случае мембран макроскопич. размера полный М. п. слагается из трех компонентов: двух граничных потенциалов, локализованных в двойных электрич. слоях на границе мембрана – р-р электролитов, и внутримембранного, локализованного в электронейтральном объеме мембраны. Кроме того, при пропускании электрич. тока через мембрану внутри нее возникает падение напряжения. Обычно считается, что переход ионов через межфазную границу происходит быстро, так что их распределение равновесно; затруднен только перенос ионов через объем мембраны. Для системы, в к-рой в фазе α имеется бинарный электролит B^+A^-, присутствующий и в мембране, а мембрана содержит ион R с зарядовым числом z_R, не проникающий через межфазные границы, граничный потенциал определяется ф-лой Доннана и наз. доннановским:

$$\Delta_\alpha^m \varphi = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_B^{m/\alpha} \gamma_B^\alpha \gamma_A^m}{P_A^{m/\alpha} \gamma_A^\alpha \gamma_B^m} \right) + \qquad (2)$$

$$+ RT \ln \left[\sqrt{1 + \left(\frac{z_R c_R^m \gamma_{BA}^m}{2 P_{BA}^{m/\alpha} a_{BA}^\alpha} \right)^2} + \frac{z_R c_R^m \gamma_{BA}^m}{2 P_{BA}^{m/\alpha} a_{BA}^\alpha} \right].$$

Здесь c_R^m – концентрация ионов R в мембране, γ_i и P_i – коэф. активности и распределения ионов соотв., определяемые соотношением

$$P_i^{m/\alpha} = \exp\left(\frac{\mu_i^{0,\alpha} - \mu_i^{0,m}}{RT} \right), \quad i = B^+, A^-, BA.$$

Средняя активность электролита $a_{BA} = \sqrt{a_B a_A}$, средний коэф. активности $\gamma_{BA} = \sqrt{\gamma_B \gamma_A}$, коэф. распределения электролита $P_{BA}^{m/\alpha} = \sqrt{P_B^{m/\alpha} P_A^{m/\alpha}}$.

Т. обр., доннановский потенциал (2) состоит из т. наз. потенциала распределения и члена, зависящего от концентрации непроникающего иона R; при малом значении c_R^m он сводится к потенциалу распределения, а при большом – находится из выражения:

$$\Delta_\alpha^m \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z_R c_R^m \gamma_A^m}{P_A^{m/\alpha} a_A^\alpha}, \quad z_R > 0.$$

При этом концентрация противоионов A^- в мембране перестает зависеть от коэф. распределения и межфазного потенциала и приближается к предельному значению $c_A^m \approx z_R c_R^m$, а одноименно заряженные ионы почти полностью вытесняются из мембраны.

Граничный потенциал может возникнуть в результате р-ций комплексообразования или электронообменной р-ции между окислит.-восстановит. парами, содержащимися в р-ре и в мембране. Если межфазная граница вообще не проницаема для заряженных частиц, граничный потенциал имеет электростатич. природу и возникает в результате адсорбции зарядов и диполей, а также вследствие заряжения границы от внеш. источника.

Внутримембранный потенциал имеет кинетич. природу и определяется переносом ионов через толщу мембраны. В простейшем случае при диффузионно-миграц. переносе бинарного электролита возникает т. наз. диффузионный потенциал (приближение Планка):

$$\Delta\varphi_m = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u_B - u_A}{u_B + u_A} \ln \frac{c_{BA}(\delta)}{c_{BA}(0)}, \qquad (3)$$

где u_A, u_B – подвижности ионов в мембране, $c_{BA}^m(0)$, $c_{BA}^m(\delta)$ – концентрации электролита в мембране у левой и правой межфазных границ соответственно. В случае биол. и бислойных липидных мембран, толщина к-рых настолько мала, что в них вообще не реализуется область электронейтральности, для нахождения внутримембранного потенциала используют предположение о постоянстве напряженности электрич. поля (приближение Гольдмана):

$$\Delta\varphi_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_B c_B(\delta) + u_A c_A(0)}{u_B c_B(0) + u_A c_A(\delta)}. \qquad (4)$$

Т. обр., М. п. в доннановском случае находят из выражения, слагаемые к-рого определены ф-лами (2) и (3) или (2) и (4):

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = \Delta_m^\alpha \varphi + \Delta\varphi_m + \Delta_\beta^m \varphi.$$

Определение М. п. представляет интерес для ионометрии, для биологии и медицины в связи с распространенностью мембранных процессов в живых организмах и т. д.

Лит. Феттер К., Электрохимическая кинетика, пер. с нем., М., 1967; Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А., Индуцированный ионный транспорт, М., 1974, Лакшминараянайах Н., Мембранные электроды, пер. с англ., Л., 1979, Морф В., Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт, М., 1985, Маркин В. С., Волков А. Г., «Успехи химии», 1988, т. 57, № 12, с. 1963–89, Lakshminarayanaiah N., Transport phenomena in membranes, N. Y.–L., 1969

Ю. А. Чизмаджев

МЕМБРА́НЫ БИОЛОГИ́ЧЕСКИЕ (от лат. membrana – кожица, перепонка), сложные высокоорганизованные надмолекулярные структуры, ограничивающие клетки (клеточные, или плазматич., мембраны) и внутриклеточные органоиды – митохондрии, хлоропласты, лизосомы и др. Представляют собой пленки толщиной 5–10 нм, состоящие гл. обр. из белков и липидов. Отношение липиды : белки (по массе) колеблется от 4 : 1 (мембрана миелина) до 1 : 3 (внутр. мембрана митохондрий). М. б. содержат также углеводы (до 10% от сухого в-ва по массе), к-рые, как правило, входят в состав гликопротеинов и гликолипидов. В нек-рых специализир. М. б. в заметных кол-вах могут присутствовать также хиноны (напр., убихиноны), каротиноиды, ретиноиды (ретинол, ретиналь и др.), токоферолы, долихолы (содержат 16–20 пренильных остатков, из к-рых концевой, несущий группу OH, полностью насыщен) и порфирины. Ок. 20% всей массы мембраны составляет прочно связанная вода. С мембранами связываются также катионы, преим. Ca^{2+} и Mg^{2+}, входящие в хелатные комплексы.

Важнейшая ф-ция М. б. – регуляция обмена в-в между клеткой и средой, а также между разл. отсеками (компартментами) внутри самой клетки.

Липиды мембран. Осн. липидные компоненты М. б. – фосфолипиды, гликолипиды и стерины. Каждая группа этих липидов представлена большим числом разнообразных соединений. Так, в мембране эритроцитов человека содержится не менее 20 разл. представителей осн. фосфолипида этой мембраны – фосфатидилхолина; в целом же в мембране эритроцитов идентифицировано ок. 200 разл. липидов.

В клетках млекопитающих плазматич. мембраны обогащены холестерином и гликосфинголипидами, тогда как мембраны органоидов содержат эти липиды в малых кол-вах. Наиб. распространенные липиды, имеющие цвиттерионную структуру, в большинстве мембран клеток млекопитающих – фосфатидилхолин и сфингомиелин (в митохондриальных мембранах – фосфатидилэтаноламин). Дифосфатидилглицерин в значит. кол-вах присутствует только в мембранах митохондрий (в осн. в их внутр. мембране). В

плазматич. мембранах содержание фосфатидилсерина обычно больше, чем фосфатидилинозита (фосфоинозитида), для внутриклеточных мембран характерно обратное соотношение. В мембранах миелина широко представлены цереброзиды. Др. плазматич. мембраны содержат, как правило, более сложные гликолипиды, такие, напр., как ганглиозиды. Фосфатидилэтаноламин в мембранах миелина и тромбоцитов находится преим. в плазмалогеновой форме.

Мембраны клеток высших растений и дрожжей по липидному составу во многом сходны с соответствующими мембранами клеток млекопитающих. Однако в них совсем нет сфингомиелина, а фосфатидилсерин присутствует лишь в следовых кол-вах. Главные стерины мембран растит. клеток – ситостерин и стигмастерин, мембран грибов и дрожжей – эргостерин и зимостерин. Мембраны хлоропластов фотосинтезирующих растений и синезеленых водорослей близки по своему липидному составу и содержат моно- и дигалактозилдиацилглицерины, 6-сульфохиновозилдиацилглицерин и фосфатидилглицерин.

Мембраны бактерий, как правило, имеют более простой липидный состав, чем мембраны растит. и животных клеток. Все бактерии, за исключением микоплазм, не содержат стеринов. Фосфолипиды мембран грамположит. бактерий представлены гл. обр. фосфатидилглицерином и его аминоацильными производными, а также дифосфатидилглицерином. В небольшом кол-ве в этих мембранах нередко встречается фосфатидилинозит. У грамотрицат. микроорганизмов в составе мембранных фосфолипидов преобладает фосфатидилэтаноламин. Фосфатидилхолин в бактериальных мембранах либо совсем не содержится, либо присутствует в малых кол-вах. Содержание фосфатидилсерина в этих мембранах обычно также незначительно. Широко представлены в бактериальных мембранах разл. гликозилдиацилглицерины.

Осн. компоненты мембран оболочечных вирусов (вирус гриппа, лейковирусы, вирус стоматита), как и плазматич. мембран клеток животных,– фосфатидилхолин, сфингомиелин, фосфатидилэтаноламин и холестерин.

Липидный состав клеточных мембран изменчив. В меньшей степени это проявляется в животных клетках, находящихся в условиях стабильной внутр. среды. Однако и в этом случае можно модифицировать состав липидов в нек-рых мембранах, меняя пищ. рацион. Липидный состав мембран растений заметно изменяется в зависимости от освещенности, т-ры и pH. Еще более изменчив состав бактериальных мембран. Он варьирует не только в зависимости от штамма, но и в пределах одного и того же штамма, а также от условий культивирования и фазы роста. У вирусов, имеющих липопротеиновую оболочку, липидный состав мембран также не постоянен и определяется составом липидов клетки-хозяина.

Липиды – осн. строит. материал, из к-рого формируются клеточные мембраны. Сложность, многообразие и изменчивость липидного состава мембран позволяет предположить, что они участвуют также в регуляции важнейших мембранных процессов.

Мембранные белки. Мол. масса мембранных белков обычно варьирует в пределах от 10 тыс. до 240 тыс. Они значительно различаются между собой по прочности связывания с мембраной. Белки, наз. периферич. или поверхностными, сравнительно слабо связаны с мембраной и отделяются от нее в мягких условиях, напр. в р-рах, имеющих высокую ионную силу или содержащих комплексоны. Намного прочнее связаны с мембраной т. наз. интегральные, или внутримембранные, белки (см. рис.). Чтобы их выделить, требуется, как правило, предварительно разрушить мембрану с помощью ПАВ или орг. р-рителей.

Периферич. белки по своим св-вам мало отличаются от обычных водорастворимых белков. Характерная особенность интегральных белков – плохая р-римость в воде и склонность к образованию ассоциатов. Их удается перевести в р-р при добавлении ПАВ, иногда с помощью орг. р-рителей (напр., 2-хлорэтанола, бутанола, ДМФА).

Особенность интегральных белков – наличие в их полипептидной цепи довольно протяженных участков с преобладающим содержанием неполярных аминокислот. Как правило, эти участки имеют конформацию α-спирали, на наружной стороне к-рой расположены боковые углеводородные фрагменты аминокислотных остатков, в результате чего вся спираль, в целом, приобретает гидрофобный характер. Доля α-спиральных участков в мембранных белках довольно велика (составляет 30–50%), остальная часть полипептидной цепи находится преим. в форме неупорядоченного клубка. Участков с β-структурой, как правило, мало.

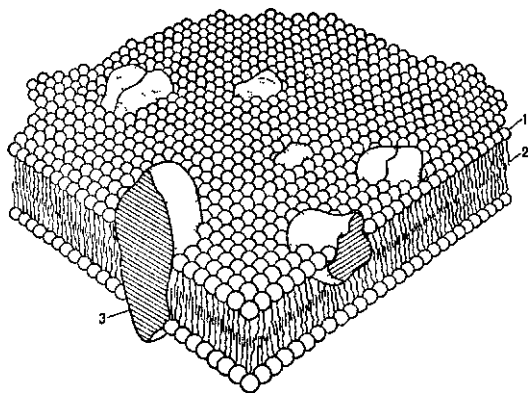


Схема мозаичной модели клеточной мембраны 1 – полярная головка молекулы липида, 2 – углеводородная цепь молекулы липида, 3 – интегральный белок

Гидрофобные α-спиральные участки интегральных белков обычно содержат от 17 до 26 аминокислотных остатков, что вполне достаточно, чтобы полипептидная цепь однократно пересекла М. б. В белках, к-рые пронизывают М. б. насквозь, такие гидрофобные тяжи соединяют между собой полярные области белковой молекулы, находящиеся на противоположных сторонах мембраны. У белков, расположенных только на одной стороне М. б. и погруженных в нее лишь частично, α-спирали служат своеобразным гидрофобным «якорем», прочно удерживающим белок в мембране. В нек-рых случаях «заякоривание» белков в М. б. происходит при помощи ковалентно связанных с ними липидов.

Типичные примеры белков, к-рые удерживаются в М б. благодаря гидрофобному α-спиральному участку полипептидной цепи,– цитохром b_5-редуктаза и цитохром b_5. К белкам, полипептидная цепь к-рых однократно пересекает М. б., относятся, напр., антигены тканевой совместимости и мембраносвязанные иммуноглобулины, к белкам, пересекающим М. б. более одного раза,– бактериородопсин. Нередко мембранные белки представляют собой сложные комплексы, состоящие из неск. субъединиц (напр., цитохром *c*-оксидаза состоит из 12 субъединиц).

Мембранные белки наряду с липидами играют важную структурную роль, кроме этого они ответственны за выполнение подавляющего большинства специализир. ф-ций отдельных мембран. Они служат катализаторами протекающих в мембранах и на их пов-сти р-ций (см., напр., *Дыхание*), участвуют в рецепции гормональных и антигенных сигналов и т. п. (см., напр., *Аденилатциклаза*), выполняют транспортные ф-ции, обеспечивают пиноцитоз (захват клеточной пов-стью и поглощение клеткой жидкости), хемотаксис (перемещение клетки, обусловленное градиентом концентраций к.-л. в-ва в среде) и т. п. Мн. из периферич. белков – компоненты цитоскелета (совокупность филаментов и микротрубочек цитоплазмы) и связанных с ним сократит. элементов, к-рые обусловливают форму клетки и ее движение.

Ферментативная активность присуща мн. мембраносвязанным белкам, причем мембраны разл. клеток и отдельных органоидов имеют свой характерный набор ферментов. Как правило, ферментные белки располагаются в М. б. в определенном порядке, к-рый делает возможным последовательное протекание р-ций метаболич. цикла.

Молекулярная организация мембран. Структурная основа М. б.– *липидный бислой*. В продольной плоскости М. б. представляет собой сложную мозаику из разнообразных липидов и белков, причем их распределение по пов-сти М. б. неоднородно. В нек-рых М. б. имеются обширные участки липидного бислоя, практически свободные от белков (напр., в эритроцитах белки занимают только 35% площади пов-сти всей М. б., в микросомах – 23%). При высоком содержании белка в М. б. липиды не образуют сплошной бислой, а располагаются в виде отдельных вкраплений между белковыми молекулами. Сам липидный бислой в мембране может иметь доменную структуру в результате, напр., сосуществования несмешиваемых липидных фаз, находящихся в двух разл. физ. состояниях – гелевом и жидкокристаллическом. Часть липидов в М. б. может находиться также в составе т. наз. небислойных фаз (мицеллярная фаза, гексагон. фаза и др.). Ассоциации липидов в М. б. способствует также их взаимод. с многозарядными катионами (Ca^{2+}, Mg^{2+} и др.), периферич. белками, нек-рыми мембраноактивными в-вами (напр., гормонами).

Специфич. взаимод. между отдельными белками приводят к тому, что в М. б. образуются белковые ассоциаты, или ансамбли, к-рые по составу и св-вам отличаются от окружающих участков мембраны и часто окружены липидами определенного типа. Иногда липопротеиновые участки М. б., содержащие характерный набор белков и липидов, удается выделить при фрагментации мембран. Образование ассоциатов белков может происходить также в результате их специфич. связывания на пов-сти М. б. с нек-рыми водорастворимыми белками (напр., с антителами, лектинами) или при фазовом переходе липидов в мембране (обычно белки скапливаются там, где липиды продолжают оставаться в жидкокристаллич. состоянии).

Неоднородность М. б. связана также со структурными и функцион. различиями наружной и внутр. сторон мембраны, обусловленными неодинаковым распределением отдельных компонентов (белков, липидов, углеводов и др.). Характерный пример асимметрич. распределения липидов – плазматич. мембрана эритроцитов. Холинсодержащие фосфолипиды (фосфатидилхолин и сфингомиелин) преобладают у них на наружной стороне мембраны, а фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин и фосфатидилинозит связаны преим. с ее внутр. пов-стью, обращенной в сторону цитоплазмы. Сходное распределение фосфолипидов обнаружено в плазматич. мембранах др. животных клеток.

Если асимметрия в расположении липидов в большинстве случаев в М. б. носит относит. характер (т. е. на наружной и внутр. стороне мембраны находятся обычно одни и те же липиды, хотя и в разной концентрации), то асимметрия в расположении белков является абсолютной – все молекулы данного белка определенным образом расположены в мембране. Так, цитохром b_5 всегда локализован только на цитоплазматич. стороне мембраны эндоплазматич. ретикулума. В случае проникающего через мембрану эритроцитов белка гликофорина (ответствен за мн. ф-ции, в т. ч. препятствует слипанию эритроцитов) N-конец полипептидной цепи, содержащий ковалентно связанные углеводы, находится на наружной пов-сти, а С-конец – на цитоплазматич. стороне мембраны. Строго определенную ориентацию в М. б. имеют все молекулы бактериородопсина, у к-рого полипептидная цепь неск. раз пересекает липидный бислой, а также сложные белковые комплексы, состоящие из неск. субъединиц (напр., цитохромоксидаза, аденилатциклаза).

Отдельные компоненты М. б. могут менять свое взаимное расположение, перемещаться в ней на значит. расстояния, а также покидать мембрану или внедряться в нее в ходе разл. метаболич. процессов. Такая динамичность позволяет М. б. быстро адаптироваться к изменению условий окружающей среды и оперативно откликаться на разнообразные внеш. сигналы и стимулирующие воздействия.

Динамич. св-ва М. б. обусловлены текучестью липидного бислоя, гидрофобная область к-рого в жидкокристаллич. состоянии имеет микровязкость, сравнимую с вязкостью легкой фракции машинного масла. Поэтому молекулы липидов, находящиеся в бислое, обладают довольно высокой подвижностью и могут совершать разнообразные движения – поступательные, вращательные и колебательные.

В случае липидов большой вклад в подвижность дают внутримол. движения углеводородных цепей. Они происходят путем *гош-транс*-поворотов (см. *Конформационный анализ*) смежных звеньев углеводородной цепи вокруг связи С—С. Благодаря высокой конформац. подвижности цепей в них постоянно возникают изгибы и изломы, что приводит к нарушению регулярного расположения липидных молекул в бислое и к появлению в нем дефектов упаковки, называемых «кинки» и «джогги».

Внутримол. подвижность разл. участков липидной молекулы, находящейся в бислое, неодинакова. Наим. подвижностью обладает глицериновый остов молекулы, к-рый служит как бы жестким «якорем», ограничивающим движения близлежащих участков углеводородных цепей. По направлению к середине бислоя подвижность цепей возрастает и становится максимальной в области концевых метильных групп. Довольно высокой подвижностью обладает также полярная головка липидной молекулы.

Помимо движений отдельных участков липидной молекулы относительно друг друга в жидкокристаллич. бислое происходят также движения всей молекулы как единого целого. Они включают: аксиальное вращение молекулы вокруг ее длинной оси, перпендикулярной к плоскости бислоя, маятниковые и поплавочные колебания молекулы относительно ее равновесного положения в бислое, перемещение молекулы вдоль бислоя (латеральная диффузия) и перескок ее с одной стороны бислоя на другой (флип-флоп). Все эти движения совершаются с разными скоростями.

Аксиальное вращение липидных молекул происходит очень быстро с частотой порядка $10^7 - 10^8$ $с^{-1}$, тогда как латеральная диффузия осуществляется гораздо медленнее. Тем не менее при среднем коэф. латеральной диффузии липидов ок. 10^{-8} $см^2 \cdot с^{-1}$, измеренном для мн. М. б., липидной молекуле потребуется всего 1 с, чтобы промигрировать от одного конца клетки до другого. Очень медленно протекает в липидном бислое флип-флоп. Обычно полупериод флип-флопа составляет величины порядка неск. часов или даже дней. Однако в нек-рых мембранах скорость флип-флопа м. б. значительно выше (полупериод 1–2 мин), что объясняется участием определенных интегральных белков в переносе липидных молекул через мембрану.

Иммобилизация липидов может происходить в результате латерального фазового разделения, приводящего к образованию гелевой фазы, или при их взаимод. с белками. Предполагается, что интегральные белки окружены пограничным слоем липидных молекул (т. наз. аннулярные липиды), подвижность к-рых ограничена или, по крайней мере, нарушена в результате контакта с неровной пов-стью белковой глобулы.

Внутримол. динамика мембранных белков изучена меньше, чем липидов. Известно лишь, что боковые заместители на тех участках полипептидной цепи, к-рые погружены в липидный бислой, в значит. мере иммобилизованы. Мн. мембранные белки способны легко диффундировать вдоль мембраны и обладают довольно высокой вращат. подвижностью. Но даже в случае самых подвижных белков измеряемые коэф. диффузии примерно на порядок ниже, чем для липидных молекул. Времена вращат. релаксации для интегральных белков лежат в диапазоне от 20 до 500 мкс, а коэф. латеральной диффузии (вдоль бислоя) варьирует от $7 \cdot 10^{-9}$ до 10^{-12} $см^2 \cdot с^{-1}$.

Быстрая диффузия белков вдоль мембраны наблюдается только в жидкокристаллич. бислое, в гелевой фазе белки не

мигрируют. Мобильными являются 20–50% мембранных белков, остальные имеют ограниченную подвижность или совсем неподвижны. Причиной иммобилизации интегральных белков в мембране м. б. их ассоциация с образованием крупных агрегатов или даже двухмерных кристаллич. структур, взаимод. с периферич. белками, связывание с элементами цитоскелета и т. п.

Исследования М. б. представляют собой важную, активно развивающуюся область совр. биологии. С успехами в области изучения мембран связаны мн. достижения в медицине, напр. установление механизмов возникновения нек-рых сердечно-сосудистых заболеваний и поиск подходов к их лечению. Идеи и методы, возникшие при исследовании мембран, находят широкое применение в онкологии, технологии создания искусств. органов, в трансплантац. иммунологии, эмбриологии и др. Знание процессов, происходящих в мембранах, играет важную роль в развитии таких направлений, как биоэнергетика и поиск эффективных путей утилизации солнечной энергии, создание биосенсорных устройств, мембранная технология и др.

Лит. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н., Динамическая структура липидного бислоя, М., 1981; Бергельсон Л. Д., Мембраны, молекулы, клетки, М., 1982; Ивков В. Г., Берестовский Г. Н., Липидный бислой биологических мембран, М., 1982; Кагава Я., Биомембраны, пер. с япон., М., 1985; Сим Э., Биохимия мембран, пер. с англ., М., 1985; Болдырев А. А., Введение в биохимию мембран, М., 1986; Биологические мембраны, под ред. Дж. Б. С. Финдлея и В. Х. Эванса, пер. с англ., М., 1990. *Л. И. Барсуков.*

МЕМБРА́НЫ ЖИ́ДКИЕ, полупроницаемые жидкие пленки или слои, обеспечивающие селективный перенос в-в в процессе массообмена между жидкими и (или) газообразными фазами. Различают свободные, импрегнированные и эмульсионные М. ж. Свободные М. ж.– устойчивые в гравитац. поле слои жидкости, отличающиеся по плотности от разделяемых ими фаз, напр. слой орг. жидкости, расположенный под водными р-рами в обоих коленах U-образной трубки. Импрегнированные М. ж. представляют собой пропитанные жидкостью пористые пленки (полипропиленовые, полисульфоновые, политетрафторэтиленовые и др.) или волокна (полипропиленовые, полисульфоновые). Эмульсионные М. ж.– стабилизированные ПАВ жидкие слои, отделяющие капельную фазу от сплошной в эмульсиях типа вода – масло – вода или масло – вода – масло. Толщина свободных М. ж., как правило, св. 1 мм, импрегнированных 10–500 мкм, эмульсионных 0,1–1,0 мкм. М. ж. могут быть однокомпонентными и многокомпонентными. Первые являются для проникающего через М. ж. в-ва лишь более или менее селективным р-рителем, осуществляют пассивный перенос. Многокомпонентные М. ж. обычно содержат хим. соединения – переносчики, растворенные в мембранной жидкости и способные избирательно связывать и переносить через мембрану диффундирующее в-во (индуцированный либо активный транспорт). Перенос в-в через М. ж. может протекать в режиме диализа и электродиализа (движущая сила процесса – градиент хим. или электрохим. потенциала по толщине мембраны, см. *Мембранные процессы разделения*).

М. ж. применяют при экстракции и абсорбции, а также при проведении нек-рых хим. р-ций. При экстракции неорг. в-в в качестве М. ж. используют, как правило, содержащую экстрагент-переносчик орг. жидкость, к-рая разделяет исходный и реэкстрагирующий водные р-ры. Таким путем удается, напр., селективно извлекать ионы к.-л. металла из исходного водного р-ра и в одну стадию получать в реэкстрагирующем водном р-ре более высокую концентрацию этого металла. Подобный процесс в системах с водными мембранами, заключенными между двумя масляными фазами, дает возможность разделять смеси орг. соед., напр. углеводородов. Мембранную экстракцию применяют в пром-сти для извлечения из сточных вод и технол. р-ров примесей металлов, ароматич. аминов, фенола и др. в-в.

Мембранная абсорбция в трехфазной системе газ – жидкость – газ или газ – жидкость – жидкость перспективный метод разделения газовых смесей, напр. бутан – изобутан, этилен – этан, углекислый газ – водород, водород – метан и др.

Исследуется возможность использования М. ж. в хим. синтезе, напр. при превращении этилена в винилацетат, пропилена в ацетон, ацетальдегида в уксусную к-ту, при получении ацетальдегида для обеспечения эффективного отделения продуктов р-ции от катализаторов и исходных реагентов.

М. ж. представляют значит. интерес для медицины, напр. для удаления токсинов из крови.

Лит. Ивахно С. Ю., Афанасьев А. В., Ягодин Г. А., Мембранная экстракция неорганических веществ, М., 1985 (Итоги науки и техники. Сер. *Неорганическая химия*, т. 13). *Г. А. Ягодин, С. Ю. Ивахно*

МЕМБРА́НЫ ИОНООБМЕ́ННЫЕ (ионоселективные, ионопроводящие, ионитовые мембраны), пленки или пластины, изготовленные из ионообменных полимеров или композиций на их основе. При необходимости М. и. упрочняют (армируют) синтетич. тканями, сетками и нетканными материалами. Товарные мембраны м. б. воздушно-сухими и набухшими в спец. р-рах – консервантах (напр., р-ры глицерина в воде).

По структуре различают след. типы М. и.: г о м о г е н н ы е, состоящие из ионообменных полимеров; г е т е р о г е н н ы е, содержащие смеси ионообменного полимера (55–70% по массе) и пленкообразующего полимера (связующего) – полиэтилена, полипропилена, ПВХ или др. (эти мембраны м. б. разделены на составляющие их полимеры физ. способами, напр. экстракцией); и н т е р п о л и м е р н ы е, состоящие из смеси ионообменного (15–30% по массе) и пленкообразующего полимеров (эти мембраны по св-вам и способу получения близки к гомогенным, но не имеют хим. связей между составляющими их полимерами).

По знаку заряда (возникает на М. и. в результате электролитич. диссоциации ионогенных групп) различают след. мембраны: монополярные – анионитовые, имеющие положит. заряд, и катионитовые, заряженные отрицательно (проницаемы соотв. для анионов и катионов); биполярные, состоящие из двух слоев (катионитового и анионитового).

Гомогенные М. и. получают: сополиконденсацией или сополимеризацией мономеров, один из к-рых может содержать ионогенную группу (напр., стирола, 2-метил-5-винилпиридина, 4-винилпиридина, метакриловой и акриловой к-т, акрилонитрила), на упрочняющей основе; радиационной или хим. прививкой мономеров, содержащих ионогенные группы, к полиэтиленовым, полипропиленовым, поливинилхлоридным, фторполимерным и др. пленкам, а также к соответствующим гранулам или порошкам, из к-рых затем формуют пленки.

Технология получения гетерогенных М. и. (имеют наиб. практич. значение) включает след. стадии: кондиционирование, сушка и измельчение ионообменных полимеров (ионитов; см. *Ионообменные смолы, Анионообменные смолы, Катионообменные смолы*) до тонины помола не более 50 мкм; смешение порошков ионита и пленкообразующего полимера; гомогенизация смеси при 150–180 °С на вальцах или в экструдере; формование заготовок мембран (листов) при 150–180 °С на вальцах или каландре; уплотнение и армирование мембраны на прессе при т-рах на 15–25 °С выше т-ры размягчения связующего. По др. методу получения осуществляют: измельчение ионообменного полимера; смешение полученного порошка с р-ром или расплавом связующего; нанесение полученной дисперсии на упрочняющую ткань, сушку и уплотнение мембраны.

Интерполимерные М. и. получают химически инициируемой сополимеризацией моно- и дивинильного мономеров (стирола, 2-метил-5-винилпиридина, дивинилбензола или др.) в присут. линейных пленкообразующих полимеров, макромолекулы к-рых иммобилизуются (захватываются) образующимся сетчатым сополимером. Получается устойчивая система, не разделяемая физ. методами несмотря на отсутствие хим. связей между линейным и сетчатым полимерами.

Если в мономерах, используемых для получения гомогенных и интерполимерных М. и., не имеется ионогенных групп, то после получения полимеров (сополимеров) снача-

ла формуют пленки, в к-рые затем вводят указанные группы.

В р-рах электролитов М. и. проявляют высокую ионную селективность и электрич. проводимость. Селективная ионопроницаемость (селективность) – важный показатель электрохим. св-в М. и.; он отражает различие в проницаемости ионов, несущих заряд противоположный и одноименный с зарядом мембраны. Селективность характеризуют числом переноса ионов через мембрану, к-рое близко к единице (0,90–0,98), т. е. перенос тока через мембраны разл. составов и типов на 90–98% осуществляется противоионами. Определение электрич. проводимости сводится к измерению электрич. сопротивления М. и., к-рое для разл. мембран лежит в пределах 20–250 Ом·см (в 0,6 н. р-ре NaCl). Др. характеристики М. и.: $\sigma_{разр}$ 9–13 МПа (в набухшем состоянии), относит. удлинение 12–20%. К М. и. предъявляют след. требования: высокая селективность, низкое электрич. сопротивление, высокая мех. прочность, относит. удлинение в определенных пределах, высокая хим. стойкость, низкая стоимость, стабильность св-в при эксплуатации.

М. и. применяют в электромембранных процессах – электродиализе и электролизе с М. и. Электродиализ используют в *водоподготовке* для получения пресной и деминерализов. воды, реже для деминерализации технол. р-ров и сточных вод, электролиз с М. и. – для получения хлора и NaOH, для электрохим. синтеза (напр., адиподинитрила из акрилонитрила). См. также *Мембранные процессы разделения*.

При эксплуатации М. и. могут дезактивироваться вследствие сорбции ими крупных молекул водорастворимых орг. в-в (полиэлектролитов, ПАВ и т. д.) и многовалентных ионов, а также в случае отложения на них труднорастворимых соед. (в связи с повышением их концентрации у пов-сти) и взвешенных частиц (при электрофорезе).

Имеются три группы способов борьбы с дезактивацией М. и.: 1) мех. очистка пов-сти мембран прокачиванием через камеры электродиализатора взвешенных частиц (напр., резиновых, полиэтиленовых, пенопластовых), барботированием в камеры пузырьков воздуха, промывкой р-рами спец. в-в.; 2) растворение осадка разл. в-вами (напр., р-ром комплексообразователя или к-ты), изменением pH р-ра; 3) изменение полярности тока на электродиализаторе с одновременным изменением направления потоков рабочих р-ров. Гарантированный срок эксплуатации гомог. мембран в среднем составляет 3 года, гетерогенных (в водоподготовке) – 5 лет.

Лит.: Кожевникова Н. Е., Нефедова Г. З., Власова М. А., Ионообменные мембраны в процессах электродиализа, М., 1975 [НИИТЭХИМ. Обзоры по отдельным пр-вам хим. пром-сти, в. 18 (88)]; Гребенюк В. Д., Электродиализ, К., 1976; Лейси Р., в кн.: Технологические процессы с применением мембран, пер. с англ., М., 1976, гл. 1, 9; Ионитовые мембраны. Гранулят. Порошки. [Каталог НИИТЭХИМ], М., 1977; Тимашев С. Ф., Физико-химия мембранных процессов, М., 1988; Мазанко А. Ф., Камарьян Г. М., Ромашин О. П., Промышленный мембранный электролиз, М., 1989.

Г. З. Нефедова.

МЕМБРА́НЫ РАЗДЕЛИ́ТЕЛЬНЫЕ (полупроницаемые, селективно-проницаемые мембраны), избирательно пропускают отдельные компоненты газовых смесей, р-ров, коллоидных систем. Представляют собой пленки, пластины, трубки и полые нити, изготовленные из стекла, металла, керамики, полимеров. Наиб. практич. значение имеют полимерные М. р., напр. из целлюлозы и ее эфиров, полиамидов, полисульфонов, полиолефинов и большинства др. известных полимеров.

Различают в осн. М. р.: монолитные (сплошные, диффузионные), проницаемость к-рых связана с диффузией газов или жидкостей в объеме мембраны (поры отсутствуют); пористые с системой сквозных сообщающихся пор постоянного размера; асимметричные (двухслойные, анизотропные), состоящие из пористого высокопроницаемого слоя (подложки) и тонкого селективного слоя – мелкопористого или монолитного (толщина его может составлять ок. 0,25% общей толщины М. р.).

Имеются также составные (композитные) М. р., состоящие из основы (обычно пористой мембраны), на к-рую нанесен один или неск. селективных слоев (монолитных или мелкопористых), отличающихся по хим. природе от материала подложки. Их изготовляют с целью повышения прочности мембран и придания им проницаемости для определенных компонентов разделяемой смеси. Динамические М. р. образуются, когда на пов-сть пористой основы подается разделяемая смесь, содержащая диспергир. частицы, напр. гидроксидов металлов, полимеров. Частицы образуют на основе слой, находящийся в динамич. равновесии с частицами, диспергированными в смеси, и обеспечивающий селективность разделения. См. также *Мембраны жидкие*.

М. р. подразделяют также на неионогенные и ионитовые (см. *Мембраны ионообменные*).

Для монолитных М. р. характерна диффузионная проницаемость, для пористых – фазовая (т. е. через поры проходит в-во в виде газообразной или жидкой фазы).

Монолитные М. р. получают формованием из р-ров (по сухому способу) или расплавов полимеров (см. *Пленки полимерные, Формование химических волокон*), а также прессованием полимерных материалов и металлич. порошков.

Пористые М. р. получают: 1) формованием из р-ров полимеров по мокрому способу или испарением из сформованных жидких пленок (нитей) р-рителя; в последнем случае в формовочный р-р предварительно вводят осадитель, давление паров к-рого ниже, чем у р-рителя (метод спонтанного гелеобразования); с удалением р-рителя р-р распадается на фазы, в результате чего образуется пористая структура; 2) из монолитных полимерных М. р. – вытягиванием их в спец. условиях; облучением тяжелыми атомными ядрами или ионами с послед. УФ облучением, окислением и удалением продуктов деструкции (получают т. наз. ядерные М. р.); выщелачиванием определенных фракций (метод используется и в произ-ве стеклянных пористых пластин). Крупнопористые М. р. готовят спеканием металлич. порошков и полимерных материалов.

Асимметричные М. р. получают, создавая разные условия затвердевания полимера в поверхностном слое и в остальной массе мембраны. Напр., с пов-сти жидкой пленки (нити) сначала испаряют р-ритель, а затем ее погружают в осадитель (сухо-мокрое формование).

Составные М. р. изготовляют нанесением на пористую подложку из полимера, стекла, керамики или др. тонкого (одного или неск.) слоя полимера (напр., погружением подложки в р-р полимера, поливом его, межфазной поликонденсацией или полимеризацией мономеров в низкотемпературной плазме, напылением).

Наиб. распространенная форма М. р. – пленка, формуемая на машинах ленточного или барабанного типа. Для повышения мех. прочности и стабильности формы изготовляют на пористых подложках, напр. тканях, сетках, нетканых материалах. Пленочные М. р. используют: в плоскокамерных аппаратах (типа фильтр-пресса) и рулонных; тонкие полимерные пленки осаждают на внутр. пов-сти пористых трубок (неск. штук собирают в одном корпусе); полые волокна укладывают параллельно или под углом друг к другу в пластмассовом корпусе и склеивают в торцевых частях (см. также *Мембранные процессы разделения*).

Применяют М. р. для разделения газовых смесей (напр., выделение компонентов из смесей, образующихся при синтезе аммиака, создание регулируемой газовой среды в фруктовощехранилищах); для опреснения морских и солоноватых вод и деминерализации речной и артезианской воды (см. *Водоподготовка*); для концентрирования и очистки р-ров высокомол. соед., в т. ч. биологически активных, молока и соков в микробиол., мед., пищ. пром-сти; для изготовления массообменников мед. назначения (гемодиализаторы, оксигенаторы крови).

В процессе эксплуатации пов-сть мембран загрязняется, что приводит к ухудшению осн. показателей (производительность и селективность) мембранного разделения. Поэтому М. р. подвергают очистке разл. способами, напр.: обработкой пов-сти эластичной губкой (часто с применением моющих ср-в), полиуретановыми шарами и др., не оказывающими абразивного воздействия; воздействием тур-

булентного потока жидкости (разделяемой или моющей); промывкой газожидкостной эмульсией (обычно смесью воды и воздуха), разб. р-рами к-т или щелочей, ПАВ или др.; продувкой сжатым воздухом (особенно микрофильтров); воздействием электрич., магн. и ультразвуковых полей.

Из-за загрязнений М. р. имеют ограниченный срок эффективной работы (ресурс) и их периодически приходится заменять или очищать.

Лит.: Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е., Полимерные мембраны, М., 1981; Перепечкин Л. П., «Успехи химии», 1988, т. 57, в. 6, с. 959–73; Kesting R. E., Synthetic polymeric membranes, 2 ed., N. Y.–[a. o.], 1985.

Л. П. Перепечкин.

МЕНДЕЛЕ́ВИЙ (Mendelevium) Md, искусств. радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 101; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 13 изотопов с мас. ч. 247–252, 254–260. Наиб. долгоживущие: ^{258}Md ($T_{1/2}$ 56 сут, α-излучатель), ^{260}Md ($T_{1/2}$ 32 сут), ^{257}Md [$T_{1/2}$ 5,0 ч, электронный захват (90%), α-излучение (10%)] и ^{256}Md [$T_{1/2}$ 75 мин, электронный захват (90%), α-излучение (10%)]. Конфигурация внешних электронных оболочек $5f^{13}6s^26p^67s^2$; степень окисления +1, +2, +3 (наиб. устойчива); электроотрицательность по Полингу 1,2; ионный радиус Md^{3+} по оценке 0,0934 нм.

Все исследования св-в М. проводились со следовыми кол-вами ^{256}Md [C_p^0 28 Дж/(моль·К), S^0_{298} 75 Дж/(моль·К)]. В водных р-рах стандартные окислит. потенциалы −0,15 В для Md(III)/Md(II), −2,4 В для Md(II)/Md(0); ΔH^0_{298} иона Md^{3+} для бесконечно разб. водного р-ра −539,68 кДж/моль. Md^{3+} соосаждается с LaF_3, гидроксидами и карбонатами металлов, а при ионообменном разделении на смоле дауэкс-50 вымывается перед Fm молочной, лимонной или α-гидроксиизомасляной к-той. Экстрагируется трибутилфосфатом из конц. р-ров в HNO_3 и HCl. В отличие от др. актиноидов, Md^{3+} под действием Zn, амальгам Na и Zn, а также ионов Cr^{2+}, Eu^{2+}, V^{2+} и Yb^{2+} переходит в Md^{2+}, к-рый в значит. степени соосаждается с $BaSO_4$; коэф. разделения Md^{3+} и Md^{2+} при экстракц. хроматографии с использованием *бис*-(2-этилгексил)фосфорной к-ты равен неск. сотням, тогда как коэф. разделения Md^{3+} и Fm^{3+} не превышает 2. Ион Md^+ получен в спиртовых солянокислых р-рах при действии металлич. Mg на Md^{3+}. Из этих р-ров Md^+ соосаждается с CsCl, RbCl и $Rb_2[PtCl_3]$.

^{256}Md получают при облучении Es α-частицами, а также U–ускоренными ионами Ne (с энергией ок. 130 МэВ): $^{238}U(^{22}Ne,p3n)^{256}Md$. Выделяют изотопы экстракцией. Определяют радиометрически: ^{256}Md – считая нейтроны спонтанного деления его дочернего продукта распада ^{256}Fm или по собственному α-излучению с энергией 7,202 МэВ.

Впервые М. получен А. Гнорсо, Г. Сиборгом и др. в 1955 при облучении ^{253}Es α-частицами; всего получено 17 атомов нового элемента, назван в честь Д. И. Менделеева. Однако группа Сиборга определила $T_{1/2}$ (30 мин) изотопа ^{256}Md неправильно; др. группа амер. ученых во главе с Л. Филлипсом в 1958 установила для ^{256}Md $T_{1/2} \cong 1{,}5$ ч. Позднее (в 1962) изотоп ^{256}Md и др. изотопы синтезированы в СССР в р-циях с ускоренными многозарядными ионами. Наиб. долгоживущий изотоп ^{258}Md получен в 1967 в США.

Лит. см. при ст. *Актиноиды.*

Б. Ф. Мясоедов.

МЕНТАДИЕ́НЫ, производные *ментанов*, содержащие в молекуле две двойные связи; мол. м. 136,24. Существуют изомерные М., различающиеся положением изопропильной группы и(или) двойных связей; бесцв. жидкости (см. табл.), хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, практически не раств. в воде.

М. легко гидрируются в ментены и далее в ментаны. Дегидрируются в *о*-, *м*- и *п*-цимолы. При нагр. до 200–400 °С в присут. Pt-катализаторов (на Al_2O_3), активного угля или др. М. полностью диспропорционируют, давая смесь продуктов (60–70% цимола, остальное – ментан с небольшой примесью ментена). При неполном диспропорционировании из нек-рых М. с хорошим выходом получают промежут. продукт – к.-л. ментен (напр., из дипентена образуется эквимолярная смесь 1-*п*-ментена и *п*-цимола). М. легко присоединяют галогены, галогеноводороды, нитрозилхлорид и т. д. М. с сопряженными двойными связями легко образуют аддукты по р-ции Дильса – Альдера. В кислой и щелочной средах М. изомеризуются в осн. в смесь сопряженных М., напр. *п*-М. – в смесь, содержащую гл. обр. α-терпинен, изотерпинолен и 3,8-*п*-ментадиен. Под действием к-т и оснований М. легко олигомеризуются. Полимеры с высокой степенью полимеризации получают из дипентена в присут. катализаторов по р-ции Фриделя – Крафтса.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МЕНТАДИЕНОВ

Соединение	Т.кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$, град
1,4-*о*-Ментадиен	41 – 42 *	0,8543	1,4780	–
6,8-*м*-Ментадиен (сильвестрен)	81 **	0,8446	1,4744	+ 121
1,8-*п*-Ментадиен (+)- или (−)-лимонен	176,5	0,8422	1,4746	± 126
(±)-лимонен (дипентен)	178	0,8424	1,4715	–
1,3-*п*-Ментадиен (α-терпинен)	172,5	0,8398	1,4770	–
1,4-*п*-Ментадиен (γ-терпинен)	183	0,8498	1,4735	–
1,4(8)-*п*-Ментадиен (терпинолен)	186,5	0,8623	1,4894	–
2,4(8)-*п*-Ментадиен				
(+)-изотерпинолен	188–189	0,8561	1,5050	+ 49
(±)-изотерпинолен	–	0,8562	1,5061	–
3,8-*п*-Ментадиен	183	0,8538	1,4897	± 140

* При 1,5 мм рт. ст. ** При 50 мм рт. ст.

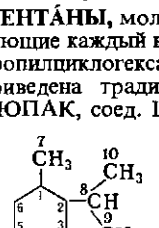
п-М. широко распространены в природе (особенно лимонен), входят в состав скипидаров хвойных и эфирных масел мн. растений. *п*-М. выделяют из скипидаров либо получают синтетически, напр. дипентен – пиролизом α-пинена или его изомеризацией на цеолитах. Индивидуальные или смеси М. используют в произ-ве разл. смол, р-рителей, душистых в-в, компонентов парфюм. композиций, лек. ср-в, флотореагентов, физиологически активных препаратов и др.

о-М. в природе не обнаружены; их получают только синтетически, гл. обр. неполным гидрированием *о*-цимола. *м*-М. в небольших кол-вах содержатся в скипидарах, из к-рых их выделяют ректификацией или вымораживанием. *м*-М. синтезируют неполным гидрированием *м*-цимола через дигидрохлориды 3-карена или изомеризацией последнего (лучше в паровой фазе) на кислотных катализаторах.

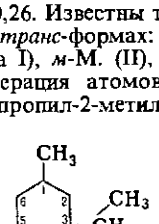
Лит. см. при ст. *Ментаны.*

А. И. Седельников.

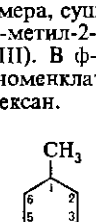
МЕНТА́НЫ, мол. м. 140,26. Известны три изомера, существующие каждый в *цис*- и *транс*-формах: *о*-М. (1-метил-2-изопропилциклогексан, ф-ла I), *м*-М. (II), *п*-М. (III). В ф-ле I приведена традиц. нумерация атомов; по номенклатуре ИЮПАК, соед. 1 – I-изопропил-2-метилциклогексан.



I



II



III

Все изомеры – бесцв. жидкости (см. табл.) со слабым запахом, напоминающим запах керосина; хорошо раств. в орг. р-рителях, практически не раств. в воде.

М. – малореакционноспособны: галогены взаимодействуют с ними с трудом, нитрование по сравнению с ароматическими углеводородами происходит труднее. Дегидрирование над Pt при высокой т-ре приводит соотв. к *о*-, *м*- и *п*-цимолам. При окислении *п*-М. образуются *п*-изопропилбензойная и *п*-толуиловая к-ты; при окислении молекулярным O_2 – пероксиды.

п-М. содержится в пек-рых эфирных маслах, напр. в масле из древесины и коры араукарии (Araucaria Cunninghamii Ait.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МЕНТАНОВ

Изомер	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$, град
цис-о-М	52–53/12	0,8149	1,4475	– 18
транс о М	54 55/13	0,8103	1.4458	–
цис-м-М	164,5–165,5/741	0,8005	1,4409	+ 3,8
транс-м М	165–166/741	0,8079	1,4434	+ 3,1
цис п-М	170,9/760	0,8002	1,4431	–
транс-п-М	170,6/760	0,7928	1,4366	–

М синтезируют: *цис-п*-М.– гидрированием *п*-цимола в ледяной CH_3COOH в присут. коллоидной Pt, *транс-п*-М.– электролитич. восстановлением ментона на свинцовом катоде в слабокислом р-ре. Углеродный скелет *п*-М.– структурная основа мн. моноциклич. терпенов и их производных.

Лит Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v 22, N Y, 1983, p 710.

МЕНТЕ́НЫ, производные *ментанов*, содержащие в молекуле одну двойную связь; мол. м. 138,25. Существуют изомерные М., различающиеся положением изопропильной группы и(или) двойной связи; бесцв. жидкости (см. табл.); хорошо раств. в орг. р-рителях, особенно неполярных, практически не раств. в воде.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МЕНТЕНОВ

Изомер	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$, град
1-*о*-М	68,0–68,5/20	0,8329	1,4648	–
2-*о*-М	64 65/20	0,8232	1,4597	–
6-*о*-М	45 46/4	0,8350	1,4639	–
1-*м*-М	162–163/744	0,8232	1,4568	– 14,7
6-*м*-М	172,5–173,5/747	0,8249	1,4590	+ 104 6
8-*м*-М	172/731	0,8233	1,4512	+ 3,3
3(8)-*м*-М	173–174/731	0,8398	1,4663	– 0,9
1-*п*-М (карвоментен)	59/11	0,8233	1,4653	+ 114
транс-2-*п*-М	97–98/80	0,8121	1,4508	+ 124,3
3-*п*-М	83–84/51	0,8121	1,4521	+ 84,4
4(8)-*п*-М	176/760	0,8190	1,4689	–
транс-8-*п*-М	165–166,5	0,8119	1,4538	+ 10,3

М. легко гидрируются до ментанов и дегидрируются до цимолов. Они легко реагируют с галогенами, галогеноводородами, озоном, нитрозилхлоридом и др. При окислении М. $KMnO_4$ образуются к-ты, при автоокислении – аллиловые спирты.

М. сравнительно редко встречаются в природе. Напр., 3-*п*-меитен входит в состав масла перечной мяты, тимьянового масла, масла моретонской ели и др. Разные М. (чаще всего смеси с преобладанием одного из изомеров) образуются при частичной гидрогенизации моноциклич. терпеновых углеводородов или при диспропорционировании в них водорода. Смесь *м*- и *п*-М. можно получить кислотной изомеризацией *каренов*. Нек-рые М. обладают физиол. активностью.

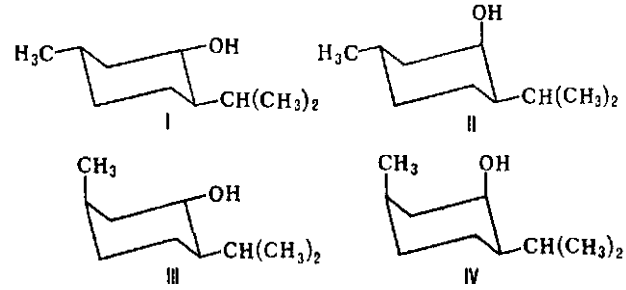
Лит см. при ст. *Камфора*

МЕНТО́Л (3-*п*-меитанол), мол. м. 156,26. Существует в виде четырех изомеров – собственно М. (ф-ла I), неоментола (II), изоментола (III) и неоизоментола (IV), отличающихся по

СВОЙСТВА МЕНТОЛА И ЕГО ИЗОМЕРОВ

Показатель	Ментол		Неоментол		Изоментол		Неоизоментол	
	Оптически активный	Рацемат	Оптически активный	Рацемат	Оптически активный	Рацемат	Оптически активный	Рацемат
Т пл., °С	43–44	38	– 15	53	83	53–54	– 8	13,5
Т кип., °С	216,5	216,5	212	212	219	218	215	214
d_4^{20}	0,9007	0,9040	0,8995	0,9030	0,9040 (30 °С)	0,9040 (30 °С)	0 9131 (18 °С)	0,9131
n_D^{20}	1,4610	1,4615	1,4603	1,4604	1 4510 (60° С)	1,4510 (60° С)	1 4674 (18 С)	1,4649
$[\alpha]_D^{20}$, град	± 50	–	± 20	–	± 26	–	±2,2	–

физ. св-вам (см. табл.), запаху и вкусу. Чистым мятным запахом, холодящим вкусом и наиб. сильным охлаждающим действием при нанесении на кожу обладает (–)-М., в меньшей степени (+)-М. и рацемат. (–)-М.– бесцв. кристаллы; давление пара 4,92 Па (20 °С), порог запаха 9,64 × × 10^{-6} г/л; μ 5,4·10^{-30} Кл·м (бензол, 7 °С); раств. в орг. р-рителях, скипидаре, эфирных и жирных маслах, уксусной к-те, жидких SO_2 и NH_3, плохо – в воде (0,05%).



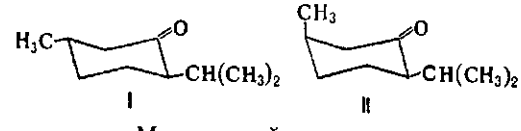
При нагр. с дегидратирующими агентами М. превращ. в осн. в 3-*п*-менген. При пропускании над Cu (230–240 °С) дегидрируется в тимол, при нагр. с $CuSO_4$ (ок. 270 °С) образует *п*-цимол. Все изомеры М. при нагр. с HI дают *п*-ментан. М. и неоментол содержатся в эфирных маслах, напр. в масле мяты [до 80% (–)-М] и гераниевом. Методы синтеза М.: гидрирование тимола (или ментона, пиперитона, пулегона); из цитронеллаля через изопулегол; из Δ^3-карена последовательно через Δ^2-карен, *транс*-изолимонен, изотерпинолеи, 3-ментен, ментон; из α-пинена через вербенол и пиперитенол и др. Разработано неск. пром. способов расщепления рацемич. М.

М. применяют для ароматизации пищ. продуктов, ср-в ухода за зубами, табака, как антисептик, для получения лекарств (напр., валидола), в синтезе ментилацетата, ментоиа. Мировое произ-во М. 2500–3000 т/год. $ЛД_{50}$ 3,3 г/кг (крысы, перорально); т. всп. 86 °С, т. самовоспл. 272 °С, КПВ 0,73–3,8% (по объему), температурные пределы взрываемости 84–117 °С.

Наряду с М. для составления парфюм. композиций и пищ. эссенций широко используют ментилацетат, мол. м. 198,30, бесцв. жидкость с мятным запахом; т. кип. 227–228 °С; d_4^{20} 0,922–0,927; n_D^{20} 1,447; $[\alpha]_D^{20}$ –733°, давление пара 7,2 Па (20 °С); раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде, пропиленгликоле, глицерине. Содержится в мятном и нек-рых др. эфирных маслах. Получают ментилацетат ацетилированием ментола. $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально); т. всп. 93 °С, т. самовоспл. 274 °С, КПВ 0,78–2,58% (по объему), температурные пределы взрываемости 86–112 °С.

Л. А. Хейфиц

МЕНТО́Н (3-*п*-ментанон), мол. м. 154,25. Известны *транс*-изомер (собственно М., ф-ла I) и *цис*-изомер (изоментон, II). Оба изомера – бесцв. вязкие жидкости (см. табл.) с запахом мяты и горьким вкусом; раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде.



По хим. св-вам М.– типичный представитель *кетонов* При нагр. над Cu при 300 °С превращ. в тимол. Под действием к-т и щелочей М. и изоментон изомеризуются друг в друга; в равновесной смеси ок. 70% М. Оба изомера содержатся в эфирных маслах перечной мяты [до 30% (–)-М], гераниевом, буковом и др., откуда их выделяют ректификацией, собирая при этом фракцию с т. кип. 204–212 °С М может быть получен: восстановлением пулегона или пиперитона; окислением или дегидрированием ментола; гидрированием

СВОЙСТВА МЕНТОНА И ИЗОМЕНТОНА

Показатель	Ментон		Изоментон	
	Оптически активный *	Рацемат	Оптически активный **	Рацемат
Т.пл., °С	–	– 16	– 35	–
Т.кип., °С/мм рт.ст.	96/20	82/10	86–87/13	210/760
d_4^{20}	0,8954	0,8949	0,9015	–
n_D^{20}	1,4505	1,4521	1,4530	1,4496

* $[\alpha]_D^{20}$ + 24,8 и – 29,6°. ** $[\alpha]_D^{20}$ + 95 и – 94,3°.

тимола в присут. Pd. М. применяют для ароматизации ср-в ухода за зубами, как сырье для получения ментола; изоментон – для получения оксима (т. пл. 99–100 °С), представляющего собой душистое в-во. Для рацемата ментона $ЛД_{50}$ 2,18 мл/кг (крысы, перорально); т. вспл. 77 °С, т. самовоспл. 391 °С, КПВ 0,84–2,74% (по объему), температурные пределы взрываемости 71–96 °С. *Л. А. Хейфиц.*

МЕНШУ́ТКИНА РЕА́КЦИЯ, алкилирование третичных аминов алкилгалогенидами с образованием четвертичных аммониевых солей:

$$R_3N + R'Hal \rightarrow R_3\overset{+}{N}R'\,Hal^-$$

Р-цию обычно проводят в полярном р-рителе, напр. ацетоне. Скорость р-ции зависит от природы R (напр., Ph_3N не алкилируется) и галогена; скорость р-ции умеиьшается в ряду $CH_3 > C_2H_5 >$ высшие нормальные радикалы > *изо*-C_3H_7 и в ряду I > Br > Cl > F. Из ароматич. галогенидов в М. р. вступает лишь 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Hal$.

Побочные р-ции: дегидрогалогенирование алкилгалогенидов с образованием олефинов (прежде всего для R'Hal с третичными алкильными радикалами), а также переалкилирование исходных триалкиламинов:

$$R_3N + (CH_3)_3CHal \rightarrow R_3\overset{+}{N}H\,Hal^- + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

$$R_3N + R'Hal \rightarrow R_2NR' + RHal$$

Р-ция открыта Н. А. Меншуткиным в 1890.

Лит.: Вацуро К. В., Мищенко Г. П., Именные реакции в органической химии, М., 1976. *Н. Э. Нифантьев.*

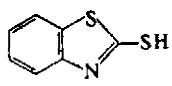
МЕПРОБАМА́Т [2,2-*бис*-(карбамоилоксиметил)пентан, дикарбамат 2-метил-2-пропилпропан-1,3-диола, мепротан, андаксин, мильтаун, рестенил], $[NH_2C(O)OCH_2]_2C(CH_3)C_3H_7$, мол. м. 218,25; бесцв. кристаллы; т. пл. 104–106 °С; плохо раств. в воде, хорошо в этаноле и ацетоне. М. получают из пропионового альдегида через 2-метилвалериановый альдегид, к-рый обрабатывают CH_2O и щелочью, а затем NaCN.

Транквилизирующее ср-во. Обладает мышечно-расслабляющим и общим успокаивающим действием на центр. нервную систему, усиливает эффект противосудорожных, снотворных и обезболивающих ср-в. Применяется в психоневрологии для лечения неврозов и неврозоподобных состояний, сопровождающихся тревогой, страхом, нарушениями сна, повыш. мышечным тонусом; в терапии – с целью коррекции невротич. симптомов, связанных с заболеваниями внутр. органов; в хирургии – в комплексе ср-в при подготовке к оперативным вмешательствам.

Лит.: Рубцов М. В., Байчиков А. Г., Синтетические химико-фармацевтические препараты, М., 1971, с. 11–12; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 10 изд., ч. 1, М., 1985, с. 76–77. *Р. У. Островская.*

МЕРКАПТА́НЫ, то же, что *тиолы*.

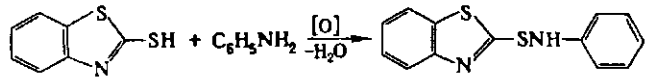
2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗО́Л (каптакс), соед. ф-лы I, мол. м. 167,25; желтые кристаллы; т. пл. 180,2–181,7 °С; раств. в диэтиловом эфире, ледяной уксусной к-те, этаноле, в водных р-рах гидроксидов и карбонатов щелочных металлов, практически не раств. в воде; pK_a в сильно разб. водных р-рах 7,2.



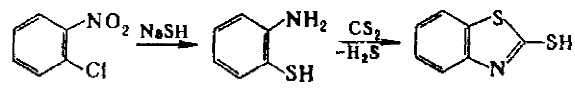
I

При нагр. в конц. р-рах щелочей образует *о*-аминофенол.

2-М. легко окисляется NaClO, HNO_2, H_2O_2 до *бис*-(2,2'-бензотиазолил)дисульфида (альтакс). При взаимод. натриевой соли 2-М. с хлораминами или при окислении смеси 2-М. с амином получают сульфенамиды, напр.:



2-М. получают взаимод. анилина, CS_2 и S при 250 °С и давлении ~3,2 МПа, а также р-цией *о*-хлорнитробензола с NaSH с послед. обработкой полученного *о*-меркаптоанилина CS_2:

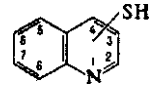


2-М. и его производные – ускорители серной вулканизации, придающие резинам стойкость к старению. В пром-сти используют след. производные 2-М.: альтакс, 2-бензотиазолил-N,N-диэтилтиокарбамоилсульфид, N-*трет*-бутил-, N,N-дициклогексил-, N,N-диизопропил-2-бензотиазолилсульфенамиды, N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид (сантокюр), N,N-диэтил-2-беизотиазолилсульфенамид (сульфенамид BT, вулкацит AZ), 2-(4-морфолинотио)бензотиазол (см. также *Вулканизация*). 2-М. – реагеит для гравиметрич. определения в кислой среде Ag(I), Au(III), Cu(II), Bi(III), платиновых и др. металлов, потенциометрического определения Cu(II), фотометрического определения Pt(IV) ($\lambda_{макс}$ 300, ε_{300} $3{,}25 \cdot 10^4$), экстракционного разделения платиновых металлов. Его применяют также в синтезе цианиновых красителей.

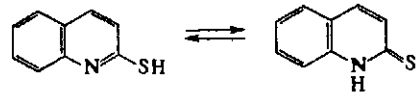
Т. самовоспл. 2-М. 515–520 °С; пылевоздушные смеси взрывоопасны, ниж. КПВ 25 г/м³. Токсичен; $ЛД_{50}$ 2,3–2,7 г/кг (белые мыши, крысы, кролики, перорально).

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 20, N.Y., 1982, p. 350. *А. А. Дудинов.*

МЕРКАПТОХИНОЛИ́НЫ, соед. общей ф-лы I; мол. м. 161,21. Раств. в этаноле, диэтиловом эфире, беизоле, $CHCl_3$, горячей воде; взаимод. в водиых р-рах с к-тами и щелочами. Для всех М. характерна прототропия в воде с преобладанием хинолинтионной формы, напр.:

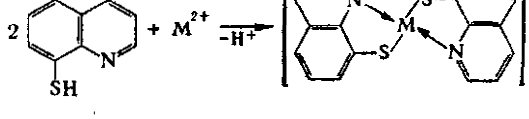


I



При действии CH_3I в присут. щелочей М. дают S-метилпроизводные. 2-М. и 4-М. при обработке диметилсульфатом в щелочной среде образуют N-метилпроизводные.

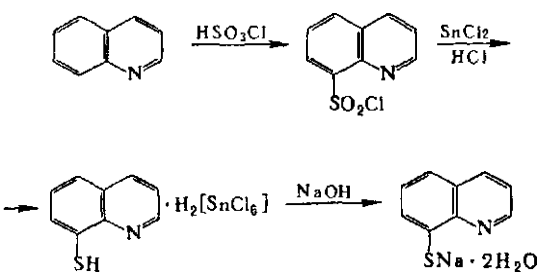
8-Меркаптохинолин (тиооксин) – маслянистая сине-фиолетовая жидкость. Образует дигидрат – ярко-красные кристаллы, т. пл. 58–59 °С. В водиой среде количественно реагирует с ионами Fe, Co, Ni, Cu, Mn, In, Ga, Pb, Se, Mo, W и др., давая хелатные соед., иапр.:



Высокая устойчивость 8-меркаптохинолинатов позволяет селективно определять элементы, благодаря чему 8-М. ис-

пользуют в фотометрич., люминесцентных, радиохим., амперометрич. методах определения *d*-элементов. Комплексные соед 8-М хорошо экстрагируются орг. р-рителями, поэтому его применяют для экстракц. очистки разл. солей от примесей тяжелых металлов, и как аналит. реагент для экстракц. выделения Bi, Co, Fe(III), Mo(VI) и нек-рых др. металлов.

В пром-сти 8-М. получают в виде соли Na по схеме:



Его синтезируют также диазотированием 8-аминохинолина с послед. обработкой тиомочевиной, H_2O_2 и щелочью и восстановлением образовавшегося ди(8-хинолил)дисульфида до 8-М. гипофосфитом Na в кислой среде.

2-Меркаптохинолин (тиокарбостирил) – желтые кристаллы, т пл. 178,0–179,5 °С; получают при обработке 2-гидроксихинолина P_2S_5. 3-Меркаптохинолин – розовые или красные кристаллы, т пл. 58 °С; синтезируют диазотированием 3-аминохинолина с послед. обработкой О-этилдитиокарбонатом К и щелочью. 4-Меркаптохинолин – красные кристаллы; т пл. 158–162 °С (с разл.); получают обработкой 4-гидроксихинолниа P_2S_5 или 4-хлорхинолина тиомочевиной. 5-Меркаптохинолин – красные кристаллы (моногидрат); т пл. 87,5–89,0 °С; синтезируют действием $SnCl_2$ в соляной к-те на хинолин-5-сульфонилхлорид. 6-Меркаптохинолин – красная маслянистая жидкость; т кип. 114 °/0,1 мм рт. ст.; получает аналогично 5-М.

Лит Банковский Ю А, Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных, Рига, 1978
А А Дудинов

2-МЕРКАПТОЭТИЛАМИ́Н (2-аминоэтантиол, 2-аминоэтилмеркаптан, тиоэтаноламин, меркамин, цистеамин) $HSCH_2CH_2NH_2$, мол. м. 77,15; бесцв. кристаллы; т. пл. 97,0–98,5 °С. 2-М. – сильное основание; в своб. виде существует, возможно, в форме цвиттер-иона $^+H_3NCH_2CH_2S^-$. Легко окисляется на воздухе до дисульфида, причем окисление ускоряется в присут. ионов Cu^{2+} и Fe^{2+}. При действии сильных окислителей 2-М. превращ. в таурин (β-аминоэтансульфокислота). Гидрохлорид 2-М. (т. пл. 70–71 °С, раств. в этаноле, воде, не раств. в диэтиловом эфире) окисляется на воздухе труднее, поэтому хранят 2-М. в виде гидрохлорида. 2-М. и его гидрохлорид легко конденсируются с карбонильными соед., образуя тиазолидины и меркаптали.

2-М. получают взаимод. этиленимина с H_2S, кислотным расщеплением 2-меркаптотиазолина (к-рый синтезируют действием CS_2 на β-бромэтиламин или этаноламин), р-цией β-хлорэтиламина с KSH, щелочным омылением гидрохлорида S-β-аминоэтилизотиурония, восстановлением 2-бензилтиоэтиламина Na в NH_3. 2-М. и его производные применяют для профилактики и лечения лучевой болезни. Действие 2-М. как радиозащитного средства основано на его способности взаимод. с активными своб. радикалами, образовывать смешанные дисульфиды с молекулами биологически активных соединений. Кроме того, он препятствует сшиванию и разрушению молекул ДНК, а также может взаимод. с нек-рыми ферментами и придавать им устойчивость к ионизирующему излучению. 2-М. применяют в качестве модели при создании новых радиозащитных ср-в и как стандарт для оценки их эффективности. Наименее токсичные и наиб. эффективные препараты 2-М. – его гидробромид, гидрохлорид, аскорбат, никотинат, а также дигидрохлорид *бис*-(β-аминоэтил)дисульфида. 2-М. также используют как ингибитор старения (окисления) нек-рых полимеров, антидот при отравлении парацетамолом.

Лит Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v. 19, N Y, 1982, p 808.
А А Дудинов

МЕРКУРИМЕ́ТРИЯ (от ср.-век. лат. mercurius – назв. ртути у алхимиков и греч. metréō – измеряю), титриметрич. метод анализа анионов Cl^-, Br^-, SCN^-, CN^-, основанный на образовании слабодиссоциирующих р-римых соед. с ионами Hg(II). Титранты – водные р-ры $Hg(NO_3)_2$ или $Hg(ClO_4)_2$ точную концентрацию к-рых определяют титрованием р-рами NaCl или KSCN. Конечную точку титрования устанавливают по появлению сине-фиолетовой окраски внутрикомплексного соед. ионов Hg(II) с дифенилкарбазоном. Реже применяют нитропруссид Na.

Для титриметрич. определения галогенидов применяют также *меркурометрию*, метод, основанный на образовании малорастворимых солей с ионами Hg(I). Титрант – водный р-р $Hg_2(NO_3)_2$. Конечную точку титрования устанавливают по исчезновению красной окраски при добавлении $Fe(SCN)_3$ или по образованию сине-фиолетового осадка с дифенилкарбазоном. Индикаторы рекомендуется вводить как можно ближе к концу титрования. Метод позволяет определять ионы Cl^- в присут. восстановителей (S^{2-}, SO_3^{2-}) и окислителей (MnO_4^-, $Cr_2O_7^-$).

По сравнению с аргентометрией М. и меркурометрия дают возможность прямого определения анионов в кислой среде (0,2–5 М HNO_3), в мутных и окрашенных р-рах; однако токсичность солей Hg является серьезным недостатком методов.

Лит Кольтгоф И М, Сендэл Е Б, Количественный анализ, пер с англ, 3 изд, М–Л, 1948, с 496–97, 593; Алексеев В Н, Количественный анализ, 4 изд, М, 1972, с. 333–36
Г В Прохорова

МЕ́ррИФИЛДА РЕА́КЦИЯ, см. *Пептиды*.

МЕРСЕРИЗА́ЦИЯ (от имени Дж. Мерсера). 1. Один из этанов технол. процесса получения прядильного р-ра в пром. произ-ве *вискозных волокон* и нитей. Осуществляют обработкой целлюлозы (гл. обр. древесной) водным р-ром NaOH (220–260 г/л) при 20–25 °С. При М. происходят: основная хим. р-ция – образование щелочной целлюлозы, побочная р-ция – окислит. деструкция целлюлозы; изменение структуры – переход от структурной модификации целлюлозы I к щелочной целлюлозе, сопровождающийся уменьшением интенсивности межмол. взаимодействия и увеличением активной пов-сти; набухание и частичное растворение целлюлозы. Отношение объема жидкости к массе целлюлозы (модуль ванны) при М. зависит от аппаратурного оформления процесса; напр., при М. в прессах он составляет 18–20 л/кг, на установках непрерывной М. – 14–40 л/кг. Продолжительность М. 15–60 мин.

Лит Роговин З. А., Основы химии и технологии химических волокон, 4 изд, т 2, М, 1974, Серков А Т, Вискозные волокна, М, 1981 (сер Химические волокна, в 10).

2. Процесс отделки хл.-бум. тканей с целью повышения гигроскопичности, накрашиваемости и ряда потребительских св-в путем обработки р-ром NaOH (250 г/л) в течение 30–90 с при 30 °С.

Лит Кричевский Г Е, Корчагин М В, Сенахов А В, Химическая технология текстильных материалов, М, 1985
Л С Гальбрайх

МЁССБА́УЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИ́Я (гамма-резонансная спектроскопия), основана на явлении излучения и резонансного поглощения γ-квантов атомными ядрами в твердых телах без потери части энергии на отдачу ядра. При этом внутр. энергия решетки твердого тела не изменяется (не происходит возбуждения фононов – колебат. квантов). Это явление названо эффектом Мёссбауэра. Эффект Мёссбауэра позволяет наблюдать ядерное резонансное поглощение (рассеяние) со спектральными линиями естеств. ширины Γ, к-рая обычно лежит в интервале от 10^{-9} до 10^{-5} эВ, что соответствует временам жизни первых возбужденных (т. наз. мессбауэровских) ядерных уровней $10^{-6} \geqslant \tau \geqslant 10^{-10}$ с. Для создания стационарного источника мёссбауэровского излучения со столь малыми временами жизни необходимо поддерживать количество короткоживущих воз-

бужденных состояний ядер в твердом теле в течение относительно большого времени эксперимента. Для этого используют долгоживущие материнские радионуклиды, к-рые распадаются и создают короткоживущие мёссбауэровские уровни; ядерные р-ции; кулоновское возбуждение (облучение потоком высокоэнергетич. γ-квантов) мёссбауэровского уровня стабильного нуклида в процессе измерения (с использованием ускорит. техники).

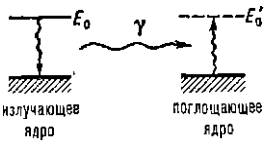


Рис. 1. Схематическое изображение процессов излучения и резонансного поглощения γ-квантов.

Резонансное поглощение γ-квантов возможно лишь при $E_0 = E_0'$ (где E_0 и E_0' – энергии возбужденных состояний излучающего и поглощающего ядер соотв.) (рис. 1). Для наблюдения спектра поглощения необходимо контролируемым образом изменить энергию γ-квантов ΔE и найти зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель пучка γ-квантов как ф-цию этого изменения. Наиб. удобный и обычно применяемый способ – доплеровское изменение энергии $\Delta E_Д$, возникающее при перемещении источника излучения (или поглотителя) с варьируемой скоростью v. Тогда $\Delta E_Д = E_0 v/c$ (c – скорость света). Величины электрон-ядерных взаимод., обусловливающих различие E_0 и E_0' для одинаковых нуклидов, соответствуют диапазону v в интервале -10 см/с $\lesssim v \lesssim 10$ см/с и обычно составляют менее 10^{-6} эВ. Измеряя интенсивность прошедшего через поглотитель γ-излучения как ф-цию скорости v, получают мёссбауэровский спектр, характеристиками к-рого являются положение линий в шкале скоростей, их число, относит. интенсивность, форма и площадь. Для измерения зависимости резонансного поглощения от v используют мёссбауэровский спектрометр, упрощенная схема к-рого представлена на рис. 2. Все нерезонансные процессы поглощения

Рис. 2. Упрощенная схема мёссбауэровского спектрометра; источник γ-квантов с помощью мех. или электродинамич. устройства приводится в возвратно-поступат. движение со скоростью v относительно поглотителя. С помощью детектора измеряется зависимость интенсивности потока γ-квантов, прошедшего через поглотитель, от скорости.

γ-квантов в в-ве от v не зависят. Естественно, что в случае наличия разл. изотопов в источнике излучения и поглотителе невозможно компенсировать различие E_0 и E_0', к-рое, как правило, более 10 эВ и обусловлено не электрон-ядерными взаимод., а различиями в ядерном строении. Т. обр., М. с. обладает св-вом абс. избирательности: резонансное поглощение возможно лишь в случае, когда в источнике излучения и поглотителе существуют ядра одного и того же изотопа (в возбужденном и основном состояниях соотв.). Др. элементы и изотоны не оказывают на него влияние. Кол-во спектральных линий поглощения и их положение в энергетич. шкале зависят от значений спинов ядер в основном и возбужденном состояниях и природы электрон-ядерных взаимодействий в данном в-ве, наличия внутриатомных магнитных полей, градиентов электрических полей, природы химической связи.

Параметры мёссбауэровских спектров. 1) Вероятность эффекта Мёссбауэра в общем случае записывается в виде:

$$f' = \exp\left\{-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right\},$$

где $\langle x^2 \rangle$ – средний квадрат смещения ядер в поглотителе из положения равновесия при твердотельных колебаниях в направлении пучка γ-квантов, λ – длина волны γ-кванта. Величина $\langle x^2 \rangle$ зависит от фононного спектра твердого тела и его абсолютной т-ры Т. С ростом т-ры $\langle x^2 \rangle$ растет, а f' падает:

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{\vec{p},m} \frac{|a(\vec{p},m)|^2 \langle \xi_\tau^2(\vec{p},m) \rangle}{\sum_{\vec{p},m} |a(\vec{p},m)|^2},$$

где $|a(\vec{p},m)|^2$ – плотность распределения частот осцилляторов или т. наз. фононный спектр твердого тела, $\langle \xi^2(\vec{p},m) \rangle$ – средний квадрат амплитуды колебаний отдельного осциллятора, к-рый зависит от степени его возбуждения, т. е. от т-ры твердого тела. Вероятность эффекта Мёссбауэра падает также с уменьшением порядкового номера элемента, т. к. при этом сильно возрастает энергия первого возбужденного ядерного состояния E_0 и на ядрах легких элементов, напр. O, N, C, эффект не наблюдается. Пока он отмечен для 103 нуклидов 44 элементов, причем для нек-рых (напр., ^{57}Fe, ^{119}Sn и др.), входящих в состав твердых тел с высокой т-рой Дебая, его обнаруживают даже при $T \gtrsim 500$ К.

Задавая разл. модели фононных спектров (гармонич. приближение – модель Эйнштейна, модель Дебая, ангармонич. приближение и т. д.) и сравнивая их с зависимостью $\langle x^2 \rangle(T)$, можно оценить характерные константы твердых тел.

Исследования зависимостей f' от т-ры используют при установлении координац. чисел, для определения фазовых переходов и изучения характерных динамич. параметров твердых тел до и после фазового перехода. Особенно эффективен этот метод в области низких и сверхнизких т-р и для некристаллич. в-в, когда, как правило, затруднены рентгеноструктурные исследования.

На ф-цию $f'(T)$ также влияют высокие давления и дефекты в кристаллич. решетке, возникающие вследствие радиац. повреждений, легирования, мех. воздействий. Значения $f'(T)$ отличаются для атомов, сорбированных на поверхности твердого тела и в его объеме, в высокодисперсных материалах.

В случае атома, входящего в состав в-ва в качестве примеси, зависимость $f'(T)$ приобретает специфич. характер, к-рый, в частности, зависит от соотношения масс атомов матрицы и примеси. Это относится не только к кристаллич., но и к аморфным телам.

Вероятность эффекта Мёссбауэра в мол. кристаллах чувствительна к мол. массе; это позволяет определять последнюю неразрушающим методом.

Площади спектральных линий, наблюдаемые экспериментально, пропорциональны концентрации исследуемого атома в образце при фиксир. т-ре. На измерении этих площадей основано применение М. с. для решения нек-рых задач аналит. химии и фазового анализа в-ва. Так, в случае многофазной системы по присутствию в мёссбауэровском спектре характерных линий можно количественно судить о содержании соответствующих сред. На этом принципе основаны приборы по изучению фазового состава железосодержащих руд и минералов. В настоящее время изучено неск. тысяч индивидуальных соед. Sn и Fe, что м. б. использовано для анализа сложных прир. систем и изменения их фазового состава в зависимости от внеш. условий, в т. ч. от истории их образования в геохронологич. и сейсмогеохим. задачах.

2) Энергетический сдвиг спектра излучения относит. спектра поглощения вычисляется как сумма температурного сдвига δ_T и изомериого сдвига δ.

Температурный (доплеровский) сдвиг линии возникает вследствие изменения энергии γ-квантов при их излучении и поглощении в результате релятивистского изменения массы излучающих и поглощающих ядер соотв. («красное смещение»). Напр., для ^{57}Fe ожидаемое смещение при переходе от комнатной т-ры к $T \to 0$ близко к естеств. ширине линии. Поскольку различие в т-рах источника и поглотителя более 300 К встречается редко, вклад δ_T мал и обычно маскируется более сильным сдвигом δ, к-рый от т-ры не зависит.

Для тождеств. ядер в отсутствие электрич. и магн. полей спектр представляет собой одиночную линию (рис. 3, *а*).

Изомерный (хим.) сдвиг связан с электрич. монопольным кулоновским взаимод. между ядром с зарядовым радиусом r и электронами атома:

$$\delta = \frac{2}{3}\pi e^2 Z \Delta\langle r^2\rangle \{|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2\},$$

где e – элементарный заряд, Z – атомный номер, $\Delta\langle r^2\rangle$ – изменение среднего квадрата радиуса ядра при его возбуждении (ядерный параметр), $|\psi(0)|_{a,s}^2$ – квадраты волновой ф-ции s-электронов на ядре в поглотителе (a) и источнике (s) γ-излучения соотв. (электронные параметры). Последние представляют большой интерес для химии. Вследствие изменения заселенности s-состояний или экранирования s-электронов валентными p-, d-, f-электронами изменяются значения

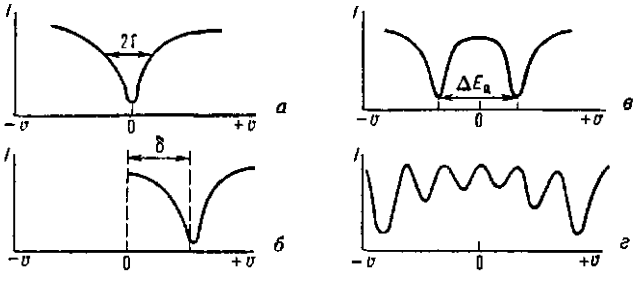


Рис. 3. Схематическое изображение спектров мёссбауэровского резонансного поглощения γ-квантов: I – интенсивность потока γ-квантов, прошедших через поглотитель, v – скорость движения источника γ-квантов относительно поглотителя; $а$ – резонансная линия при $v = 0$; $б$, $в$, $г$ – соотв. изомерный сдвиг (δ), квадрупольный дублет (ΔE_Q), магн. сверхтонкая структура для ядер ^{57}Fe.

$|\psi(0)|_a^2$, измеряемые экспериментально по изомерным сдвигам. Напр., в комплексах железа, в зависимости от характера участия d-электронов в хим. связи (координации, степени электронной делокализации и т. д.), максимум резонансного поглощения сдвигается на величину δ относит. резонансной линии поглощения (испускания) при $v = 0$ (рис. 3, $б$).

Значения δ отсчитывают от стандарта, к-рый принят для спектроскопии данного ядра. При этом выбирают соед., стабильное химически и дающее простой мёссбауэровский спектр. Напр., в случае ^{119}Sn δ отсчитывается от значения, соответствующего соединению $^{119}SnO_2$, а для М. с. ^{57}Fe в качестве стандарта используют нитропруссид Na.

По величине хим. сдвига можно судить о различии в характере хим. связей. С помощью М. с. изучено большое число соед., составлены иомограммы, с помощью к-рых по δ определяют валентность элемента в неизученных соединениях. В зависимости от конфигурации валентных электронных оболочек атомов и ионов м. б. проведены квантовомех. расчеты $|\psi(0)|^2$ для своб. атомов. Одиако для атомов в твердых телах эти расчеты носят пока полуколичеств. характер.

3) **Электрическое квадрупольное взаимодействие** возникает вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрич. поля q, создаваемого электроиной оболочкой атома или кристаллич. решеткой твердого тела, в результате чего в спектрах поглощения наблюдается не одна, а неск. линий. Если спин ядра $I > {}^1/_2$, а $q \neq 0$, это взаимод. приводит к «расщеплению» ядерного энергетич. уровня на подуровни, расстояние между к-рыми определяется, напр., для ядра ^{57}Fe выражением:

$$\Delta E_Q = {}^1/_2 e^2 q Q (1 + {}^1/_3\eta^2)^{1/2}, \text{ где } \eta = \frac{q_{yy} - q_{xx}}{q_{zz}},$$

q_{xx}, q_{yy}, q_{zz} – градиенты электрич. поля на ядре вдоль соответствующих осей. Величина q характеризует отклонение распределения электронного заряда от сферического и определяется выражением:

$$q = (1 - R)q_V + (1 + \gamma_\infty)q_L,$$

где R – фактор экранирования ($0 < R < 1$), γ_∞ – фактор антиэкранированиия, q_V и q_L – градиенты электрич. поля от электронов атома и окружающих ионов кристаллич. решетки соответственно. Величина ΔE_Q м. б. определена экспериментально, напр. для ядер ^{57}Fe по расстоянию между линиями дублета (рис. 3, $в$). Для монокристаллов относит. интенсивность спектральных линий зависит от угла φ между осью симметрии кристалла и направлением пучка γ-квантов. Анализ этой зависимости позволяет установить знак величины q, а также параметры асимметрии, если поле не аксиально симметрично. В случае ядер со спиновыми переходами $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ (напр., ^{129}I) знак q и параметры асимметрии м. б. установлены непосредственно из спектров поликристаллич. образцов. Для переходов $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ при изотропной величине f' интенсивность обеих линий одинакова; если же величина f' анизотропна (анизотропия колебания атомов), то в мёссбауэровских спектрах поликристаллич. образцов появляется асимметрия интенсивности (эффект Гольданского – Карягина). Эта асимметрия обычно мала в поликристаллах неорг. соед., но может достигать десятков процентов для мол. кристаллов. По ее величине и температурной зависимости можно судить об анизотропии колебаний атомов и молекул в разл. соединениях.

4) **Магнитное дипольное взаимодействие** обычно наблюдается в магнитоупорядоченных в-вах (ферро-, антиферро-, ферримагнетиках), в к-рых на ядра действуют сильные магн. поля H от электрониых оболочек. Оио приводит к расщеплению основного и возбужденного состояний ядер, в результате чего в спектре поглощения появляется неск. спектральных линий, число к-рых определяется величинами спинов ядер в этих состояниях и правилами отбора (напр., для ядра ^{57}Fe равно 6) (рис. 3, $г$).

Энергия магн. дипольного взаимод. пропорциональна произведению напряженности магн. поля H на ядре на магн. момент μ ядра. Измереиие H дает возможиость изучать электронное и спиновое строение исследуемого соединения и релаксац. эффекты.

Магн. дипольное взаимод. широко используется для изучения электронной и спиновой структуры хим. соед. (высокоспиновые, низкоспиновые соед.), при исследовании магн. св-в в-ва в зависимости от характера хим. связей. Важной особеиностью М. с. при изучении магн. дипольных взаимод. является высокая чувствительиость спектров к локальному окружению мёссбауэровских атомов. Поэтому эта область развита для изучения металлов, сплавов, твердых р-ров, включая вопросы исследования фазового состава, дефектности, фазовых переходов, упорядочения.

Уникальная информативиость М. с., относит. простота эксперимента и разработанные теоретич. основы обусловили широкое применение М. с. в физике и химии твердого тела, ядерной физике, геологии и археологии, аналит. химии, хим. технологии.

Эффект Мёссбауэра открыт Р. Мёссбауэром в 1958, в 1961 за это открытие автор удостоен Нобелевской премии.

Лит.: Химические применения мёссбауэровской спектроскопии, под ред. В. И. Гольданского, В. В. Храпова, М., 1970; Николаев В. Н., Русаков В. С., Мессбауэровские исследования ферритов, М., 1985; Advances in Mössbauer spectroscopy; applications to physics, chemistry and biology, ed. by B. V. Thosar et al., Amst., 1983.

Е. Ф. Макаров.

МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА, подавляют возбудимость концевых аппаратов чувствит. иервов и (или) блокируют проведение импульсов по нервным волокнам. Относятся к сложным эфирам и амидам ароматич. карбоновых к-т (напр., анестезии, *новокаин*, дикаин и др.), аминокетонам (фаликаин, гексакаин и др.) и соед. общей ф-лы: $ArNHCOCH(R)(CH_2)_nNR'_2$, где Ar – феиил, толил, ксилил, мезитил, нафтил, бифенилил и др., R – H или алкил, R' – орг. остаток, $n = 0$–2 (иапр., *лидокаин*, пиромекаин, *тримекаин*, карбокаин, маркаин и др.). Фармакологич. действие обусловлеио строеиием и физ.-хим. св-вами М. с. (р-римость,

липофильность, коэф. распределения в системе жир/вода, полярность, поверхностная активность, влияние на моно- и бимол. слои липидов и др.).

Механизм действия М. с. связан с их влиянием на процесс генерации возбуждения и проведение нервного импульса, а также на их способность проникать через разл. биол. среды к нервным волокнам и к мембране аксона (место действия М. с.) и блокировать транспорт ионов. Основные М. с. – *лидокаин, пиромекаин и тримекаин.*

Применяют М. с. для обезболивания при хирургич. операциях и диагностич. исследованиях (эндоскопии, определении внутриглазного давления и др.).

Лит. Прянишникова Н. Т., Лихошерстов А. М., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1970, т. 15, № 2, с. 207–16; Черкасова Е. М. [и др.], «Успехи химии», 1973, т. 42, в. 10, с. 1892–1919; Molecular mechanisms of anesthesia, ed. by B. R. Fink, N. Y., 1980 (Progress in anesthesiology, v. 2).

Н. Т. Прянишникова

МЕТА, см. *Орто, мета, пара.*

МЕТАБОЛИ́ЗМ, то же, что *обмен веществ.*

МЕТАКРИЛАМИ́Д (амид метакриловой к-ты) $CH_2{=}C(CH_3)CONH_2$, мол. м. 85,10; бесцв. кристаллы; т. пл. 110–111 °С; d_4^{25} 0,839–1,094; n_D^{25} 1,523. Р-римость при 20 °С (% по массе): в воде – 20,3, метакрилонитриле – 4,5, этилацетате – 5,4, пропионитриле – 6,9, толуоле – 0,3. Гидролизуется при действии к-т или оснований в метакриловую к-ту, со спиртами дает ее эфиры. При нагр. в присут., напр., P_2O_5 превращ. в метакрилонитрил. С CH_2O в присут. щелочей образует N-метилолметакриламид $CH_2{=}C(CH_3)CONHCH_2OH$. Легко присоединяет по двойной связи, напр.:

$$M. \xrightarrow{RNH_2} RNHCH_2CH(CH_3)CONH_2$$

$$M. \xrightarrow{NaHSO_3} NaO_3SCH_2CH(CH_3)CONH_2$$

$$M. \xrightarrow{Br_2} CH_2BrCBr(CH_3)CONH_2$$

Сополимеризуется с акриловой и метакриловой к-тами и их производными, а также с др. виниловыми мономерами. В 10%-ном водном р-ре полимеризуется; *инициаторы* – персульфаты аммония или щелочных металлов, *трет*-бутилгидропероксид.

В пром-сти М. получают из ацетонциангидрина:

$$(CH_3)_2C(OH)CN \xrightarrow[125-140\,^\circ C]{H_2SO_4} CH_2{=}C(CH_3)CN \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}C(CH_3)CONH_2 \cdot H_2SO_4 \rightarrow M.$$

Сульфат обрабатывают NH_3, карбонатами или гидроксидами щелочных металлов в воде или в орг. р-рителе. Техн. М. очищают перекристаллизацией из бензола, этилацетата или сублимацией в вакууме. Выход 96%. Др. способы синтеза М.: омыление метакрилонитрила в присут. H_2SO_4 или гетерог. медных катализаторов, аммонолиз метилметакрилата водным р-ром NH_3, изомеризация оксима метакролеина на медно-хромовом катализаторе. Определяют М. бромит-броматным методом или количеств. гидрированием над Pd.

М. – мономер в многотоннажном произ-ве полиметакриламида и акриловых сополимеров. В качестве мономеров также используют продукт ацилирования N-метилолметакриламида дикетеном. N,N'-Алкилен-*бис*-(метакриламиды) – сшивающие агенты при получении макропористых ионообменных смол. Сополимеры М. с N-метилметакриламидом и метилметакрилатом – орг. стекла с повыш. теплостойкостью.

Т. всп. 65,5 °С. М. менее токсичен, чем акриламид. Поражает преим. нервную систему, печень, почки, легко проникает через неповрежденную кожу. $ЛД_{50}$ ок. 250 мг/кг. ПДК 0,3 мг/м³ (в США).

Лит. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 178–80; Траченко В. И. [и др.], «Ж. прикл. химии», 1977, т. 50, № 10, с. 2309–12; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981, p. 346.

Т. П. Смаева.

МЕТАКРИ́ЛОВАЯ КИСЛОТА́ (2-метилпропеновая к-та, α-метилакриловая к-та) $CH_2{=}C(CH_3)COOH$, мол. м. 86,09; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 16 °С, т. кип. 162–163 °С, 60 °С/12 мм рт. ст., d_4^{20} 1,0153; n_D^{20} 1,4314; μ $3{,}94 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; K_a $3{,}72 \cdot 10^{-5}$ (pK_a 4,66); C_p 161,3 Дж/(моль·К) при 27 °С; S^0_{298} 186,4 Дж/(моль·К); раств. в воде и орг. р-рителях (в спиртах, эфирах, кетонах находится в мономерном состоянии, в углеводородах – в виде димера). При хранении полимеризуется, ингибитор – метиловый эфир гидрохинона. Соли и эфиры М. к. наз. метакрилатами (см. табл.).

СВОЙСТВА МЕТАКРИЛАТОВ $CH_2{=}C(CH_3)COOR$

R	Мол. м.	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
C_2H_5	114,14	116–117	0,9135	1,4147
C_3H_7	128,17	59/100 141	0,9024	1,4188
C_4H_9 . .	142,19	47–48/13 160	0,89513	1,4240
$CH_2CH(CH_3)_2$	142,19	39–40/4 155	0,8858	1,4199
$C(CH_3)_3$	142,19	44,5–45/11 135–136	0,8779	1,4150
		(т-ра замерзания – 48 °С)		
C_5H_{11}	156,22	74,5/17	0,8894	1,4281
C_6H_{13}	170,24	86–88/17	0,8855	1,4320
$C_{12}H_{25}$	254,40	142/4 (т-ра замерзания – 7 °С)	0,8735	1,4452

По хим. св-вам М. к. – типичный представитель α,β-непредельных к-т (см. *Акриловая кислота*). В пром-сти М. к. и ее эфиры, напр. *метилметакрилат*, производят «ацетонциангидриным» методом по схеме (R = H, Alk)

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{HCN} (CH_3)_2C(OH)CN \xrightarrow[H_2SO_4]{ROH} CH_2{=}C(CH_3)COOR$$

М. к. также получают жидкофазным окислением изобутилена под действием NO_2 или его газофазным каталитич. окислением O_2 воздуха с промежут. образованием метакролеина.

Применяют М. к. в произ-ве карбоксилатных каучуков, ионообменных смол, полиакриловых клеев, орг. стекла, метакрилатов, для получения полиакриловой к-ты, шлихтования полиамидных волокон.

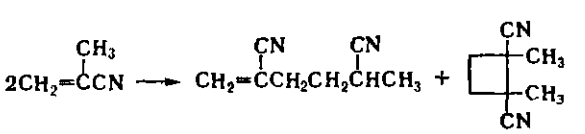
Т. всп. 77,6 °С. Раздражает кожу и слизистую оболочку глаз. ПДК в водоемах 1 мг/л, $ЛД_{25}$ 2,2 мг/кг (крысы, перорально).

Лит. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981, p. 346.

Р. Я. Попова

МЕТАКРИЛОНИТРИ́Л (нитрил метакриловой к-ты) $CH_2{=}C(CH_3)CN$, мол. м. 67,0; бесцв. жидкость, т. пл. – 35,8 °С, т. кип. 90,3 °С; d_4^{20} 0,8001; n_D^{20} 1,4007; $\Delta H^0_{исп}$ 31,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 64 кДж/моль; η 0,392 мПа·с; γ 24,4 мН/м (20 °С); раств. в воде (2,59%), образует с ней азеотропную смесь (т. кип. 76,5 °С, 84% М.).

Нитрильная группа М. гидролизуется до амидной и далее до карбоксильной, гидрируется до аминометильной группы. М. присоединяет по двойной связи Hal_2, HHal, спирты, тиолы, амины, а также СН-кислоты. Легко димеризуется:



М. полимеризуется и сополимеризуется по анионному и радикальному механизмам.

Получают М. дегидратацией ацетоциангидрина или метакриламида действием P_2O_5 и р-цией изобутилена с нитро-

зилхлоридом. Пром. метод: окислит. аммонолиз изобутилена при 300–600 °С в присут. оксидов Co, Mn, Mo.

Сополимеры М. с акриловой и метакриловой к-тами и их эфирами используют для получения орг. стекол. Тройные сополимеры М.–стирол–бутадиен применяют в произ-ве электроизоляц. лаков, эмалей и пленок.

Т. всп. 12 °С. М. высокотоксичен. Характер действия такой же, как и неорг. цианидов: он проникает через кожу. $ЛД_{50}$ (перорально) 15 мг/кг (мыши), 93 мг/кг (крысы). Порог запаха 0,04–0,07 мг/л (время экспозиции 1 мин); ПДК 3 мг/кг.

М. хранят и транспортируют в алюминиевой таре; стабилизаторы – металлиламин и 1-нитрозо-2-нафтол.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N.Y., 1981, p. 346. *Д. В. Иоффе.*

МЕТАЛЕ́ПСИЯ, см. *Галогенирование.*

МЕТАЛЛИ́ДЫ, то же, что *металлические соединения.*

МЕТАЛЛИЗА́ЦИЯ ПОЛИМЕ́РОВ, нанесение металлич. покрытий на материал и изделия из полимеров. Используется для снижения газопроницаемости полимеров, повышения их тепло- и электропроводности, поглощения или отражения ими ионизирующих излучений, а также для придания полимерным изделиям декоративного вида.

Термическое испарение металлов (Al, Cu, Zn, Ti, Cd, Cr, Au, Ag, Pt, Sn, Ta, Zn–Al) осуществляют нагреванием их в вакууме (10^{-3}–10^{-5} Па); пары металла конденсируются на охлаждаемой пов-сти полимера. Толщина покрытия 1–20 мкм.

Катодное распыление металлов (Cu, Au, Ag, Pt, Ta) заключается в разрушении катода, изготовленного из напыляемого металла, в вакууме (10^{-3}–10^{-5} Па) под действием положительно заряженных ионов воздуха. Образовавшиеся металлич. частицы осаждаются на пов-сти полимера. Толщина покрытия 3–5 мкм.

Механическое распыление расплавл. металлов (Pb, Zn, Cr, Al, Cu, Sn) с помощью струи сжатого воздуха или газа; частицы металла с большой силой ударяются о пов-сть полимера и «прилипают» к ней. Для расплавления применяют электродуговые или газопламенные аппараты; используют также установки с низкотемпературной плазмой. Толщина покрытия $(1–25)\cdot 10^3$ нм в зависимости от способа М. п., т-ры пов-сти полимера и типа металла. Пов-сть полимера предварительно обезжиривают и покрывают лаком для выравнивания дефектов и повышения адгезии напыляемого покрытия. Металлич. покрытия для защиты от коррозии и мех. повреждений покрывают лаками.

Химическая М. п. (Cu, Ni, Ag, Au, Pt, Pd, Co, Cr, Fe, Sn) – восстановление металла из р-ра его соли на пов-сти полимера, подвергнутой сенсибилизации – обработке водным р-ром $SnCl_2$, а затем солью благородного металла для получения равномерного, тонкого, каталитически активного слоя (напр., Ag), прочно связанного с пов-стью полимера. Осуществляют М. п. погружением изделия в водный р-р, содержащий соль наносимого металла, восстановитель, регулятор pH среды и блескообразователь, или распылением р-ра на пов-сть изделия. Толщина покрытия 0,2–0,3 мкм.

Гальваническая М. п. (Cr, Zn, Ni, Cd, Cu, Pb, Sn, Ag) – электроосаждение металла из р-ра его соли на пов-сть полимера, являющуюся катодом. Для придания поверхностной электропроводности на полимер предварительно наносят металлич. покрытие химической М. п. Для увеличения толщины металлич. покрытия изделие последовательно погружают в р-ры электролитов с возрастающей концентрацией соли. Толщина покрытия 0,2–0,3 мкм.

Газофазная М. п. (Ni, Fe, Cd, Au, V, Tl, Pb, Co, Mo, Ta) – осаждение на пов-сти полимера металлов, образующихся при термич., фото- или радиац. воздействии на пары карбонилов, формиатов, ацетилацетонатов или др. соед. металлов. При термич. разложении металлоорг. соединений т-ра пов-сти полимера 100–350 °С. Толщина покрытия 0,1–10 мкм.

Металлизир. полимеры применяют в электротехнике и машиностроении для изготовления электрообогреваемых, антистатич. и антимаги. изделий, в радиотехнике и электронике для изготовления печатных схем, конденсаторов, электродов, микромодулей, деталей внеш. отделки радиоприемников и телевизоров.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 191; Корюкин А. В., Металлизация полимерных материалов и перспективы ее применения. Обзор, М., 1978 (ЦНИИ ТЭИЛЕГПИЩЕМАШ); Покрытия для полимерных материалов, М., 1980; Кестельман В. Н., Физические методы модификации полимерных материалов, М., 1980. *С. В. Бухаров.*

МЕТАЛЛИЛХЛОРИ́Д (2-метил-3-хлор-1-пропен, изобутенилхлорид) $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$, мол. м. 90,55; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. –80 °С, т. кип. 72,17 °С; d_4^{20} 0,9257, плотн. по воздуху 3,12; n_D^{20} 1,4276; μ пара $6{,}17\cdot 10^{-30}$ Кл·м; давление пара (21 °С) 13,33 кПа; хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде (0,1% при 20 °С).

В жидкой фазе М. присоединяет по двойной связи хлор, бром и иод. В газовой фазе при т-ре выше 300 °С хлорируется с образованием $CH_2{=}C(CH_3)CHCl_2$. В присут. к-т Льюиса гидрохлорируется по правилу Марковникова. С HBr дает $CH_2BrCH(CH_3)CH_2Cl$. Хлорноватистая к-та присоединяется к М. с образованием двух изомеров. Аллильный атом хлора в М. очень подвижен, поэтому легко протекают гидролиз М. в металлиловый спирт, аминирование в металлиламин и др. р-ции замещения. М. гидратируется в присут. H_2SO_4; алкилирует ароматич. соединения.

Получают М. хлорированием изобутилена в газовой фазе при 100 °С. Содержание осн. в-ва в продукте не менее 93,5%, изокротилхлорида и *трет*-бутилхлорида не более 6,2%, 1,2-дихлоризобутана не более 0,3%.

М. – фумигант и инсектицид для обеззараживания зерновых продуктов. Используется также для получения разл. аллильных соед., в синтезе полимеров, как модифицирующая добавка к полимерам, смолам, клеям и др.

Т. всп. 6 °С, т. самовоспл. 478 °С, КПВ 2,1–11,6%; ПДК 0,3 мг/м³.

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, М., 1978. *Ю. А. Трегер.*

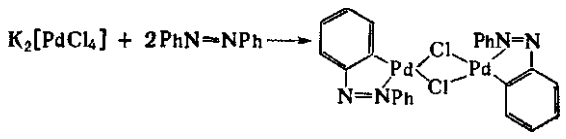
МЕТАЛЛИ́РОВАНИЕ, замещение атома H в орг. соединениях на атом металла, напр.: $Ph_3CH + C_4H_9Li \rightarrow Ph_3CLi + C_4H_{10}$. Иногда М. рассматривают в более широком смысле как введение атома металла или металлсодержащей группы в орг. соед. путем замещения атома H или др. атомов и групп, а также как присоединение металла или металлсодержащего остатка к кратным связям, обмен металла на металл в металлоорг. соед. (переметаллирование, или трансметаллирование), окислит. присоединение и др.

М. осуществляют взаимодействием орг. соед. с металлоорг. соед. (гл. обр. Li и др. щелочных металлов), с металлами, их солями и комплексными соединениями. Замещением водорода в орг. соед. обычно вводят Li, Na, K, Mg, Hg. Считают, что эти р-ции протекают по четырехцентровому механизму:

$$RH + R'M \rightleftharpoons [R\overset{H}{\underset{M}{\diagdown\!\diagup}}R'] \rightleftharpoons RM + R'H$$

В полярных средах р-ция протекает с участием карбанионов. Направление р-ции определяется относит. кислотностью RH и R'H. Применение донорных р-рителей, сольватирующих катион, повышает основность R'M, способствуя р-ции. Имеются также данные о возможном одноэлектронном переносе и промежут. образовании анион-радикалов в полярных средах в процессе М.

Внутримол. и реже межмол. М. с образованием хелатного цикла, содержащего σ-связь металл–углерод, наз. циклометаллированием. Последнее осуществляется при взаимод. солей и комплексов металлов с циклич. соед., имеющими электронодонорный заместитель. Циклометаллирование фенильных групп наз. ортометаллированием, поскольку в образующемся металлоорг. соед. металл связан σ-связью с *орто*-углеродным атомом кольца. Напр., введение атома Pd в азобензол:



М.– один из осн. способов получения *металлоорганических соединений*. О М. углеводородов натрийорг. соединениями см. *Шорыгина реакция*.

Лит. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В., Синтетические методы органической химии, М., 1982, с. 249–51; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 7, М., с. 9–12; Wardell J. L., в кн.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 1, Oxf., 1982, p. 43–120.
Л. В. Рыбин, В. Н. Постнов

МЕТАЛЛИ́ЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, хим. связь, обусловленная взаимод. электронного газа (валентные электроны) в металлах с остовом положительно заряженных ионов кристаллич. решетки. Идеальная модель М. с. отвечает образованию частично заполненных валентными электронами металла зон энергетич. уровней (см. *Твердое тело*), наз. зонами проводимости. При сближении атомов, образующих металл, атомные орбитали валентных электроов переходят в орбитали, делокализованные по кристаллич. решетке аналогично делокализованным π-орбиталям сопряженных соединений. Количественно описать М. с. можно только в рамках квантовой механики, качественно образование М. с. можно понять исходя из представлений о *ковалентной связи*.

При сближении двух атомов металла, напр. Li, образуется ковалентиая связь, при этом происходит расщепление каждого энергетич. уровня валентного электрона на два. Когда N атомов Li образуют кристаллич. решетку, перекрывание электронных облаков соседних атомов приводит к тому, что каждый энергетич. уровень валентиого электрона расщепляется на N уровней, расстояния между к-рыми из-за большой величины N настолько малы, что их совокупность может считаться практически непрерывной зоной энергетич. уровней, имеющей конечную ширину. Поскольку каждый атом участвует в образовании большего числа связей, чем, напр., в двухатомной молекуле при том же числе валентных электронов, то минимум энергии системы (или максимум энергии связи) достигается при расстояниях больших, чем в случае двухцентровой связи в молекуле. Межатомные расстояния в металлах заметно больше, чем в соед. с ковалеитной связью (металлич. радиус атомов всегда больше ковалентного радиуса), а координац. число (число ближайших соседей) в кристаллич. решетках металлов обычно 8 или больше 8. Для наиб. часто встречающихся кристаллич. структур координац. числа равны 8 (объемноцентрир. кубич.), 12 (гранецентрир. кубическая и гексагон. плотноупакованная). Расчеты параметров металлич. решеток с использованием ковалентных радиусов дают заниженные результаты. Так, расстояние между атомами Li в молекуле Li_2 (ковалентная связь) равно 0,267 нм, в металле Li – 0,304 нм. Каждый атом Li в металле имеет 8 ближайших соседей, а на расстоянии, в $2/\sqrt{3}$ раз большем, – еще 6. Энергия связи в расчете на один атом Li в результате увеличения числа ближайших соседей увеличивается с $0{,}96 \cdot 10^{-19}$ Дж для Li_2 до $2{,}9 \cdot 10^{-19}$ Дж для кристаллич. Li.

Во мн. металлах М. с. между атомами включает вклады ионной или ковалентиой составляющей. Особенности М. с. у каждого металла м. б. связаны, иапр., с электростатич. отталкиванием иоиов друг от друга с учетом распределения электрич. зарядов в них, с вкладом в образование связи электронов внутр. незаполиенных оболочек переходных металлов, с корреляцией движения электронов в электронном газе и нек-рыми др. причинами.

М. с. характерна не только для металлов и их сплавов, но и для *металлических соединений* (см. также *Интерметаллиды*), оиа сохраняется не только в твердых кристаллах, но и в расплавах и в аморфном состоянии.

Лит. Блейкмор Дж., Физика твердого тела, пер. с англ., М., 1988. См. также лит. при ст. *Металлы*.
Ю. С. Старк

МЕТАЛЛИ́ЧЕСКИЕ ВОЛО́КНА, получают из металлов (напр., Al, Cu, Au, Ag, Mo, W) и сплавов (латуни, стали, тугоплавких, напр. нихрома). Имеют поликристаллич. структуру (о М. в. монокристаллич. структуры см. *Нитевидные кристаллы*). Выпускают волокна, мононити (тонкие проволоки), очень узкие полоски (обычно шириной 0,5–1,5 мм). Осн. методы получения волочение проволок, строгание металлич. заготовок, разрезание фольги на очень узкие полоски; охлаждение струи расплава иа холодной пов-сти; растяжение расплава; о др. методах см. *Неорганические волокна*. На М. в. иногда наносят поверхностные защитные (барьерные) слои др. металлов или их соединений.

Мех., термич., хим. и др. св-ва большинства М. в близки к таковым для соответствующих металлов и сплавов. Металлич. мононити, получаемые волочением, имеют осевую ориентацию кристаллов, менее дефектны, чем др. виды М. в., и обладают высокой прочиостью и упругостью. Все виды М. в. электропроводны, негигроскопичны.

К М. в. близки также металлизир. орг. волокна и нити, св-ва к-рых определяются как св-вами подложки, так и металлич. слоя. Широкое распространение получили покрытые металлами очень узкие полоски, нарезаемые из полимерных пленок (выпускают под назв. люрекс, алюнит, ламе).

М. в. и металлизир. волокна и нити используют для изготовления текстильных изделий и их отделки (напр., парчовые ткани, трикотаж с люрексом, иетканые материалы, войлок, антистатич. ткани и ковры, галуиы, шнуры, воинские знаки различия, шитье золотом и серебром, елочные украшения). Высокопрочные и термостойкие М. в. (молибденовые, вольфрамовые, стальные) – армирующие наполнители для легких металлов и сплавов, а также керамич. материалов, что существенно повышает их мех. св-ва и теплостойкость. Металлич. нити, а также ткани и сетки из них – наполнители полимерных композиц материалов (напр., фрикционных – для тормозных колодок транспортных ср-в); сетки применяют также для разделеиия дисперсных систем (сита), в произ-ве бумаги и картона, сетки и войлоки – для фильтрации жидкостей и газов (в т. ч. агрессивных и горячих); войлоки – прокладочные и уплотнит. материалы. Мн. виды М. в. (нити, сетки, жгуты и др.) используют в электро- и радиотехнике.

Лит. Алюминиевые и магниевые сплавы, армированные волокнами, М., 1974, Косторнов А. Г., Проницаемые металлические волокиовые материалы, К., 1983, Наполнители для полимерных композиц. материалов, пер. с англ., М., 1981, Moncrieff R. W., Man-made fibres, 6 ed., N. Y.–Toronto, 1975.
К. Е. Перепелкин

МЕТАЛЛИ́ЧЕСКИЕ КРИСТА́ЛЛЫ, кристаллич. в-ва, все атомы к-рых объединены металлическими связями – валентные электроны металла делокализованы по всему пространству кристаллич. решетки, образуемой его положит. ионами. Структуры М. к. характеризуются плотиой и плотнейшей упаковкой (см. *Плотная упаковка*) положит. ионов. Сферич. симметрия частиц, составляющих М. к., объясняется ненаправленностью металлич. связи. Измеиение электронной концентрации (число электронов, приходящихся на один атом или на единицу объема) при изменении номера группы в периодич. системе определяет закономерную смену структур. Так, Na и др. щелочные металлы кристаллизуются в объемноцентрир. кубич. решетке (ОЦК), Be, Mg и др. щел.-зем. металлы, кроме Ba, – в гексагон. компактиой (ГК), Al – в гранецентрир. кубической (ГЦК). Именно эти три типа структуры характерны и для металлов групп Cu (ГЦК) и Zn (ГК), а также др. переходных металлов. Закономерности смены структуры в зависимости от положения элемеита в табл. Менделеева усложняются явлением *полиморфизма*. Полиморфизм (в зависимости от т-ры и давления) характерен для большинства металлов. Высокотемпературной модификацией чаще всего оказывается ОЦК структура. Не обнаружены полиморфные модификации у переходных элементов V–VI гр. (V, Cr, Nb, Ta, Mo, W), имеющих ОЦК структуру, у переходных элементов конца длинных периодов (Ni, Pd, Pt), а также у Ag, Au и Cu, кристаллизующихся в ГЦК решетке.

Кроме названных характерных металлич. структур существуют особые структуры – Zn (гексагон. решетка с ано-

мально большим отношением параметров c/a и координац. числом 12), Hg (ромбоэдрич.), In (тетрагональная). Эти структуры можно рассматривать как характерные металлич., но искаженные из-за потери сферич. симметрии ионов, что обусловлено наложением на металлич. связь направленной (ковалентной) связи. Среди структур переходных металлов выделяют: многослойные структуры плотнейшей упаковки у нек-рых РЗЭ (Nd, Pr, Sm); кристаллич. структуры, характерные для *интерметаллидов* (α-Mn, имеющий решетку χ-фазы, β-Mn – с решеткой одного из типов β-фаз Юм Розери, β-U – с решеткой σ-фазы FeCr). Эта аналогия дает основание полагать, что в нек-рых переходных металлах атомы могут находиться в разных электронных состояниях и, соотв., вести себя как компоненты хим. соединения. Переходные металлы могут растворять значит. кол-ва неметаллич. элементов с достаточно малым атомным радиусом, таких, как H, N, C, B, O (образуя твердые р-ры внедрения), и давать с ними *металлические соединения*. Образующиеся при этом кристаллич. структуры повторяют типичные металлич. или близкие к ним. Изменения кристаллич. структуры под влиянием примесей или при образовании соед. можно рассматривать как разновидность полиморфизма. Гексагон. структура наблюдалась в электроосаждением Cr, видимо, в результате растворения H_2; при взаимод. Ti с C, N_2 или O_2 подрешетка металлич. атомов приобретает вид ГЦК.

Практически применяемые металлич. материалы почти всегда представляют собой сплавы. В осн. металлич. материалы (сталь и чугун, бронза и латунь, сплавы на основе Ti, Al, Mg и др.) – поликристаллич. в-ва, т.е. состоят из монокристаллич. зерен всевозможной ориентации. В нек-рых материалах создают текстуру, т.е. структуру, в к-рой зерна имеют заданную кристаллографич. ориентацию. При этом возникает анизотропия св-в, сходная с анизотропией монокристаллов (напр., анизотропия магн. св-в текстурир. трансформаторной стали). Наряду с произ-вом поликристаллич. металлич. материалов имеются технологии получения деталей машин в виде металлич. монокристаллов, а также металлич. материалов с ультрамелким зерном. Микрокристаллич. материалы в виде ленты или проволоки с размером зерна ~1 мкм получают закалкой из жидкого состояния. Монокристаллич. и микрокристаллич. тонкопленочные металлич. материалы получают *химическим осаждением из газовой фазы*.

Лит.: Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов, М., 1978; Годовиков А. А., Кристаллохимия простых веществ, Новосиб., 1979; Григорович В. К., Металлическая связь и структура металлов, М., 1988. *Ю. А. Скаков.*

МЕТАЛЛИ́ЧЕСКИЕ РА́ДИУСЫ, см. *Атомные радиусы.*

МЕТАЛЛИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (металлиды), обладают металлич. св-вами, в частности электрич. проводимостью, что обусловлено металлич. характером хим. связи. К М. с. относятся соед. металлов друг с другом – *интерметаллиды* и ми. соед. металлов (в осн. переходных) с неметаллами. Металлич. св-ва обычно сильнее проявляются в богатых металлами соед. – низших карбидах, нитридах, сульфидах, оксидах и т. д.

К М. с. относятся фазы внедрения (фазы Хэгга), структура к-рых состоит из атомов металла, расположенных так же, как и в характерных для металлов плотных упаковках (гексагон., гранецентрир. или объемноцентрир. кубич.), а атомы неметаллов (H, N, C, B, P, O) расположены в пустотах этой плотной упаковки. Фазы внедрения могут образовываться, если отношение радиусов атомов металла и неметалла равно или менее 0,59 (правило Хэгга). Когда это отношение больше 0,59, возникают более сложные структуры. В фазах внедрения, как правило, подрешетка атомов металла отличается от структуры исходного металла. Так, у карбидов Ti и V типа MX гранецентрир. кубич. кристаллич. решетка (хотя эти металлы не кристаллизуются в такой решетке). Для фаз внедрения характерно образование более или менее широких областей гомогенности, верх. границей к-рых является стехиометрич. состав.

Фазы состава M_4X обычно имеют кубич. гранецентрир. подрешетку металлич. атомов, M_2X – гексагон. компактную, MX – кубическую (гранецентрир. или объемноцентрир.) или простую гексагональную. Т. к. в плотнейших гексагон. и кубич. упаковках число октаэдрич. пустот равно числу металлич. атомов, а число тетраэдрических – вдвое больше, при размещении атомов неметаллов в октаэдрич. пустотах предельный состав отвечает ф-ле MX, в тетраэдрических – MX_2. К фазам внедрения относятся в осн. гидриды, карбиды, нитриды, частично оксиды, фосфиды и бориды переходных металлов.

Силициды, германиды и т. п. из-за больших атомных радиусов неметалла, как правило, не образуют фазы внедрения, однако и среди них имеются соед. с металлоподобными структурами (типа β-W). Низшие сульфиды, селениды, арсениды переходных металлов (в частности, со структурами типа NaCl или NiAs) часто обладают металлич. св-вами. Близкий к фазам внедрения характер имеют *бронзы оксидные*.

К М. с. относятся многие т. наз. фазы Цинтля – бинарные, тройные и более сложные соед., включающие наиб. активные *s*-металлы наряду с металлами и неметаллами IIIa–VIa гр., характеризующиеся образованием групп одинаковых атомов (металла или неметалла). Примеры фаз Цинтля – высшие бориды (CaB_6 с октаэдрич. группировками B_6 и др.), $Li_{21}Si_5$, в к-ром м. б. выделены группы $[Li_{22}Si_4]^{6+}$ и $[Li_{20}Si_6]^{4-}$, двойной силицид Li_8MgSi_6, в к-ром существуют группы Li_8MgSi и кольцевая группа Si_4.

К М. с. относятся также сверхпроводниковые соед. (см. *Сверхпроводники*) – фазы Шеврёля, напр. Mo_6S_8 и соед. внедрения на его основе $M_xMo_6S_8$ (напр., $Cu_2Mo_6S_8$), высокотемпературные оксидные сверхпроводники, напр. $Ba_2YCu_3O_{0,65+x}$ (при $0,23 < x < 0,3$), фторидные сверхпроводники, напр. $Hg_{3-x}AsF_6$, и др.

Лит. см. при статьях *Интерметаллиды, Металлы* и др. *П. И. Федоров.*

МЕТА́ЛЛОВ ОКИСЛЕ́НИЕ, подразделяется на химическое и электрохимическое. Для хим. окисления используют обычно газообразные реагенты, для электрохим. – водные р-ры. М. о. газообразными реагентами протекает при *газовой коррозии*, получении оксидов или галогенидов металлов (напр., Mo, W, Re), получении ряда материалов (напр., Si_3N_4), в планарной технологии, при горении металлов, очистке нек-рых цветных металлов в расплавл. состоянии от примесей. Наименее устойчивы к окислению щелочные, шел.-зем. металлы, РЗЭ, актиноиды, наиб. устойчивы – благородные металлы.

Окисление плоских массивных образцов сопровождается образованием окалины. В случае получения тонких, проницаемых для окислителя пленок окалины или газообразных продуктов окисления процесс описывается к.-л. одним из след. кинетич. ур-ний: Δm, $\Delta X = kt$; Δm, $\Delta X = kt^{1/3}$ (линейное); Δm, $\Delta X = k\lg(at + t_0)$, где Δm и ΔX – соотв. изменение массы образца и толщины окалины за время t, k – константа скорости р-ции, a и t_0 – постоянные. При образовании сравнительно толстых слоев окалины справедливо ур-ние Δm, $\Delta X = kt^{1/2}$ (параболическое). При окислении порошков вид кинетич. ур-ния определяется геометрией частиц. Так, линейное ур-ние для частиц сферич. или кубич. формы имеет вид: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$; для частиц цилиндрич. формы: $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$; параболич. ур-ние для сферич. частиц: $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$, где α – степень превращения. В порошкообразном состоянии большинство металлов способно гореть в O_2, галогенах и на воздухе, нек-рые также горят в парах воды, CO_2 и др. окислителях.

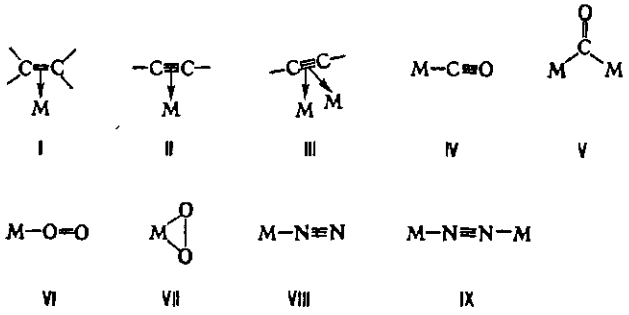
Электрохим. окисление проводят для получения защитных и декоративных покрытий (см. *Оксидирование*), при *электрохимической обработке металлов, анодном растворении* отходов или полупродуктов. Процессы М. о. используют также в *химических источниках тока*.

Лит.: Кубашевский О., Гопкинс Б., Окисление металлов и сплавов, пер. с англ., 2 изд., М., 1965. *Э. Г. Раков.*

МЕТАЛЛОКО́МПЛЕКСНЫЙ КАТА́ЛИЗ, основан на взаимод. субстрата с реагентом в координац. сфере комплекса

металла. В ряде случаев аналогичен механизму действия ферментов, содержащих атом металла в качестве кофактора. М. к. может осуществляться под действием гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов. Первые присутствуют в р-ре вместе с реагентами и продуктами р-ции, вторые осуществляют катализ на пов-сти, если они нерастворимы в данной среде или разл. способами нанесены на носитель (полимер или неорг. материал). Такие гетерогенизир. катализаторы М. к. обладают высокой селективностью, отличаются однородностью активных центров и легкостью их модифицирования, а также термостабильностью, длительным сроком службы и регенерируемостью.

Выделяют след. особенности комплексов переходных металлов, определяющих их каталитич. активность. 1) Способность образовывать комплексы с молекулами разл. типов, к-рые, входя в координац. сферу металла-комплексообразователя, активируются, что обеспечивает легкость их дальнейшего взаимодействия. Известны, напр., комплексы с олефинами (ф-ла I), ацетиленами (II и III), оксидом углерода (IV и V), кислородом (VI и VII), азотом (VIII и IX) и др. (M – атом металла с лигандами).



I II III IV V

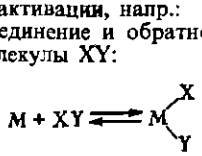
VI VII VIII IX

2) Образование комплексов с координирующим ионом или атомом металла понижает энергию связи реагирующих молекул субстратов, что уменьшает энергии активации их послед. р-ций по сравнению с некоординир. молекулами. Понижение энергии связи при комплексообразовании происходит вследствие частичного переноса электронов со связывающих орбиталей молекул субстратов на своб. орбитали металлов и обратного переноса электроиа с заполненных *d*-орбиталей металла на разрыхляющие (антисвязывающие) орбитали молекул субстратов.

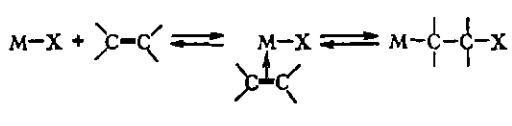
3) В координац. сфере металла молекулы изменяют свои кислотные или основные св-ва и возникает возможность кислотно-основного взаимод. при тех значениях pH, при к-рых своб. молекула не реагирует. Напр., азот в своб. состоянии является исключительно слабым основанием, а в комплексе типа $(R_3P)_4W(N_2)_2$ становится по основности близким к простым эфирам.

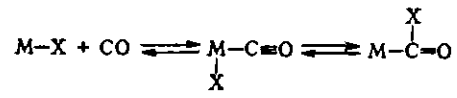
4) Если имеется запрет по симметрии мол. орбиталей, препятствующий взаимод. молекул, то при р-ции в координац. сфере металла он может сниматься или значительно ослабляться. Во внутр. сфере процессы, протекающие через переходное состояние, м. б. разрешены и могут протекать с малыми энергиями активации, напр.:

а) окислит. присоединение и обратное ему восстановит. элиминирование молекулы XY:

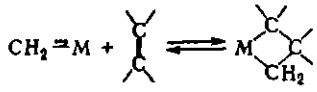


б) внедрение неиасыщенных соед. по связи M—X и обратное ему β-элиминирование:





в) обратимое образование металлоцикла из неиасыщенных соед. и карбена в координац. сфере металла:



5) М. к. позволяет осуществить р-ции многоэлектронного окисления и восстановления, в к-рых молекула субстрата в координац. сфере сразу принимает или отдает неск. электронов. При этом облегчаются процессы, в к-рых последоват. перенос электронов затруднен из-за термодинамич. трудностей одно- или двухэлектронных стадий. Особенно благоприятны условия для таких р-ций в случае многоядерных комплексов – кластеров, способных как к одноэлектронному окислению (восстановлению) при взаимод. с реагентом, так и послед. *n*-электронному окислению (восстановлению) субстрата.

Основные типы реакций, катализируемых комплексами металлов. Гидрирование. Помимо традиц. металлич. *катализаторов гидрирования* в настоящее время применяют мн. металлокомплексы на основе платиновых металлов. Так, для гидрирования олефинов наиб. часто используют $RhCl(PPh_3)_3$ (кат. Уилкинсона), $RuHCl(PPh_3)_3$ и $RuCl_2(PPh_3)_3$. Катализаторы молекулярного и ионного типов на основе комплексов Rh, такие, как $HRh(CO)(PPh_3)_3$, $Rh_2(OCOCH_3)_4$, $[Rh(C_7H_8)(PPh_3)_2]^+$, $\{Rh[PPh(CH_3)_2]_3(C_7H_8)\}^+$, $[Rh(C_7H_8)Ph_2PCH_2CH_2PPh_2]^+$, используют для гидрирования олефинов, ацетиленов, кетонов. Иридиевые и платиновые комплексы в этой р-ции несколько менее активны; среди них наиб. часто применяют комплексы $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ и $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$. Катализаторами гидрирования являются также комплексы неплатиновых металлов, образующиеся, напр., при действии сильных восстановителей, таких, как $Al(C_2H_5)_3$ и др., на соед. Co, Ti и Zr (т. наз. катализаторы Циглера – Натты), а также гидриды металлоценов, напр. $(\eta\text{-}C_5H_5)_2MH$, где M = Lu, Ti, Nb.

Синтезы с участием оксида углерода. Для присоединения CO и H_2 к олефинам с образованием альдегидов (гидроформилирование олефинов) в пром. масштабе применяют октакарбонил Co, к-рый в условиях катализа превращ. в гидридотетракарбонильный комплекс (см. *Гидроформилирование*): $Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftarrows 2[HCo(CO)_4]$. Все большее применение в этой р-ции находят фосфиновые и фосфитные комплексы Rh, напр. $HRh(CO)(PPh_3)_3$. В зависимости от реагентов и условий р-ции синтезы на основе CO могут приводить к образованию альдегидов, кетонов, высших спиртов, карбоновых к-т и их эфиров. Так, гидрокарбонилирование осуществляется в присутствии $Ni(CO)_4$, напр.: $RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH + RCH(COOH)CH_3$. Карбонилирование спиртов катализируется соед. Rh, напр. уксусную к-ту получают из CH_3OH и CO в присут. $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (сокатализатор HI).

Полимеризация, димеризация, олигомеризация олефинов и ацетиленов. Для этих р-ций наиб. часто используют катализаторы, образующиеся при взаимод. алкильных производных Al, Li, Mo, Sn и др. с соед. переходных металлов (см. *Циглера – Натты катализаторы*). Так, при взаимод. $Al(C_2H_5)_3$ с $TiCl_4$ и $TiCl_3$ в углеводородных р-рителях образуются гетерог. катализаторы полимеризации этилена и α-олефинов; при взаимод. $AlCl(C_2H_5)_2$ с $(\eta\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ – гомогенные. Полимеризация пропилена и др. α-олефинов на таких катализаторах происходит с образованием стереорегулярных полимеров. Комплексы, образующиеся при взаимод. $Al(C_2H_5)_3$ с $Ti(OC_4H_9)_4$, катализируют димеризацию этилена. Для димеризации и олигомеризации олефинов применяют также комплексы Ni, об-

разующиеся при взаимод. $NiCl_2$, $Ni[P(OPh)_3]_4$ с галогенидами и алкилгалогенидами Al.

Бинарные системы $CoCl_2-AlCl(C_2H_5)_2$, $VCl_3(ТГФ)_3-AlCl(C_2H_5)_2$ используют для получения стереорегулярных бутадиеновых каучуков. В присут. первого комплекса образуется полимер, содержащий 93–98% звеньев структуры 1,4-*цис*, второго – содержащий до 99% 1,4-*транс*.

Олигомеризация ацетиленов в циклооктатетраен или производные бензола протекает в присут. комплексов Ni, Co, Pd, Rh, Ir, таких, как $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)_2$, $PdCl_2(PhCN)_2$, $RhCl(PPh_3)_3$, $IrCl(CO)(PPh_3)_2$. При контакте газообразного ацетилена с поверхностью р-ра гомог. катализатора, приготовленного смешением $Al(C_2H_5)_3$ и $Ti(OC_4H_9)_4$ или фосфиновых комплексов Ni и Co с $NaBH_4$, получается кристаллич. *цис*-полиацетилен (поливинилен).

Окисление углеводородов в карбонильные соединения и эпоксиды. Окисление этилена в ацетальдегид кислородом воздуха в водном р-ре HCl (т. наз. Вакер-процесс) катализируется комплексами Pd (сокатализатор – соль Cu). Окисление этилена на аналогичном катализаторе в присут. CH_3COOH приводит к винилацетату. Синтез пропиленоксида из пропилена осуществляют с использованием гексакарбонила молибдена $Mo(CO)_6$ или ацетилацетоната ванадила $VO(C_5H_7O_2)_2$. Эпоксидирование олефинов действием H_2O_2 или орг. пероксидов катализируется комплексами Mo, а также нероксимолибденовыми и пероксивольфрамовыми соединениями. Радикально-цепное окисление углеводородов кислородом осуществляется в присут. солей переходных металлов, таких, как Co(II), Mn(II) и др. Таким образом проводят синтез терафталевой к-ты из *п*-ксилола, уксусной к-ты из бутана и т. п. Все эти процессы находят широкое применение в пром-сти (см. также *Катализаторы окисления*).

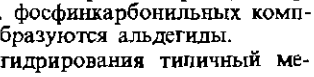
Метатезис олефинов и ацетиленов. Р-ции типа $CH_2{=}CH_2 + PhCH{=}CHPh \rightarrow 2PhCH{=}CH_2$ катализируются комплексами переходных металлов VI и VII групп. Катализаторы – продукты взаимод. WCl_6, $MoCl_5$, $W(CO)_6$, $ReCl_5$ и др. с алкильными производными металлов – AlR_3, LiR, SnR_4, $RMgX$ и др.

Гидросилилирование. Присоединение фрагмента Si—H к ненасыщенным соед. по р-ции: $R_3SiH + R'R''C{=}CH_2 \rightarrow R'R''CHCH_2SiR_3$ протекает в присут. H_2PtCl_6, $RhCl(PPh_3)_3$, $Ni[P(OPh)_3]_4$, $Co(C_5H_7O_2)$ и др.; находит применение в произ-ве силиконовых полимеров.

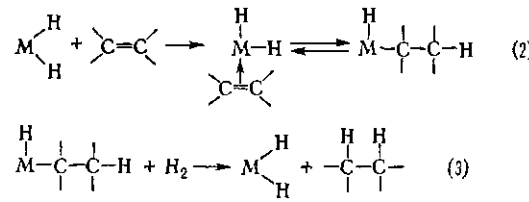
Фиксация азота. Восстановление N_2 до нитридных производных при комнатной т-ре происходит в присут. восстановителей (LiR, $RMgX$, AlR_3 и др.) и соед. переходных металлов (Ti, V, Cr, Mo, W, Fe и др.). В протонных средах в присут. Mo(III) или V(II), напр. $V(OH_2)$, N_2 образует гидразин и аммиак. В случае катализаторов на основе Mo(III) для протекания р-ции необходимо присутствие в смеси внеш. восстановителя, в качестве к-рого м. б. использованы $Ti(OH)_3$, $Cr(OH)_2$ или Na – Hg; при электрохим. восстановлении – ртутный катод.

Активация алканов в растворах. Комплексы Pt при 80–120 °C катализируют изотопный обмен насыщ. углеводородов с D_2O. Эти же комплексы используют при окислении алканов; так, в водных р-рах в присут. $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ из CH_4 образуется CH_3Cl и CH_3OH. Катализаторы Циглера – Натты способствуют гидрометилированию ненасыщенных соед.: в присут. комплекса Ni метан с ацетиленом образуют пропилен. Комплексы Re, Ir, Ru, Os способствуют дегидрированию алканов до алкенов, сопряженному с гидрированием акцептора водорода, напр. *трет*-бутилэтилена. В присут. фосфинкарбонильных комплексов Rh из алканов и CO образуются альдегиды.

Механизм М. к. В случае гидрирования типичный механизм элементарной стадии р-ции состоит из окислительного присоединения H_2 к комплексу (ур-ние 1), комплексообразования олефина и внедрения его по связи M—H (2), восстановительного элиминирования алкана (3):



(1)

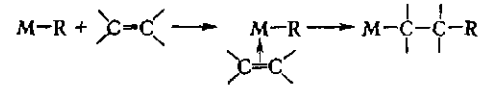


(2)

(3)

Стадия (2) является ключевой также в р-циях изомеризации, гидросилилирования и гидроформилирования олефинов.

Полимеризация протекает по механизму последоват. внедрения молекул олефина по связи M–C:



Метатезис обычно протекает через стадию образования карбеновых комплексов металла с олефинами и обратимое выделение металлокомплексов (см. *Метатезис*). При восстановит. фиксации азота в протонных средах внеш. восстановитель (напр., катод) восстанавливает сосд. Mo(V) или Mo(VI) до Mo(III) с образованием кластера, способного координировать молекулы N_2 и переводить их в гидразин путем четырехэлектронного восстановления.

Развитие М. к., в т. ч. с использованием принципа действия ферментов, позволяет создавать новые практически важные каталитич. процессы, протекающие с высокой селективностью по осн. продукту, высоким выходом, низкими энергозатратами и малым загрязнением окружающей среды.

Лит. Джеймс Б., Гомогенное гидрирование, пер. с англ., М., 1976, Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С., Координация и катализ, пер. с англ., М., 1980, М., 1981, Мастерс К., Гомогенный катализ переходными металлами, пер. с англ., М., 1983, Накамура А., Цуцуи М., Принципы и применение гомогенного катализа, пер. с япон., М., 1983, Хартли Ф., Закрепленные металлокомплексы, пер. с англ., М., 1989, «Успехи химии», 1990, т. 59, в. 12, Shilov A. E., Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes, Dordrecht, 1984

А. Е. Шилов

МЕТАЛЛООРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат в молекуле связь металл – углерод (M—C). Цианиды, карбиды, а в нек-рых случаях и карбонилы металлов, также содержащие связь M—C, считают неорг. соединениями. К М.с. иногда относят орг. соед. B, Si, As и нек-рых др. неметаллов. В связи с этим в СССР используют более общий термин – *элементоорганические соединения*.

Первое М.с. (соль Цейзе $K[PtCl_3(CH_2{=}CH_2)]\cdot H_2O$) получено В. Цейзе в 1827. Впоследствии работами Р. Бунзена, выделившего орг. соед. As (1839), и Э. Франкленда, получившего диэтилцинк (1849), положено начало химии М.с. С сер. 19 в. до сер. 20 в. развивалась преим. химия соед. непереходных металлов. Главное достижение этого периода – синтез и широкое применение магнийорг. соед. (реактивы Гриньяра, см. *Гриньяра реакция*). В 50-х гг. 20 в. произошел резкий подъем в химии М. с., особенно переходных металлов. За открытием и установлением строения *ферроцена* (1951) последовал синтез и выделение множества родственных металлоорг. комплексов. Этому способствовало развитие и внедрение физ. методов исследования, а также успешное применение М.с. в практике.

По характеру связи металл – углерод М.с. разделяют на неск. типов. 1) Соед. с σ-связями M—C, в к-рых орг. группа связана с металлом двухэлектронной двухцентровой ковалентной связью (в нек-рых случаях с заметно полярным характером). Такие соед. образует большинство непереходных металлов. Соед. переходных металлов этого типа стабильны только при наличии в молекуле π-лигандов (CO, циклопентадиенил и др.). 2) М.с. с ионной связью M—C. Такие соед., по существу, – металлич. соли карбанионов. Характерны для щелочных и щел.-зем. металлов (за исключением Li и Mg), напр. $Na^+(C_5H_5)^-$, $K^+(C{\equiv}CR)$ и др. 3) Электронодефицитные соед. с мостиковыми двухэлектронными многоцентровыми связями M—C—M. К ним относят соед. Li, Mg, Be, Al. 4) π-Комплексы – соед. метал-

лов, содержащие π-связанные орг. лиганды (алкены, алкины, ароматич. соед. и т. д.). М. с. этого типа характерны для переходных металлов. Для непереходных металлов известны лишь отдельные примеры.

Известны полные М. с., в к-рых атом металла связан только с атомами С, и смешанные, к-рые содержат также связь металл – гетероатом.

Названия М. с. составляют из названий орг. радикалов, металла и др. групп, присоединенных к металлу, напр. тетраэтилсвинец $[Pb(C_2H_5)_4]$, дибутилоловодихлорид $[SnCl_2(C_4H_9)_2]$. В случае π-комплексов для атомов С, участвующих в связывании с металлом, используют префикс η (см. *Гапто-*); перед названиями мостиковых лигандов ставят префикс μ, напр. тетракарбонил(η-циклопентадиенил)ванадий $[V(CO)_4(\eta\text{-}C_5H_5)]$, дикарбонилметил(η-циклопентадиенил)железо $[Fe(CH_3)(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)]$ (см. также *Координационные соединения*).

Соединения непереходных металлов. Физ. св-ва этих соед. зависят от характера связи М—С. М. с. с ионной связью обладают св-вами солей – высокими т-рами плавления, низкой летучестью, плохой р-римостью в неполярных некоординирующих средах; М. с., содержащие такие металлы, как Hg, Sn, Pb, S, обладают св-вами чисто орг. соед. – летучестью, р-римостью в инертных орг. р-рителях, низкими т-рами плавления; низшие алкильные производные металлов – перегоняющиеся жидкости, ароматич. М. с. – обычно твердые в-ва.

Хим. св-ва соед. определяются полярностью связи $M^{\delta+}—C^{\delta-}$. Группа, связанная с атомом металла, носит карбанионный характер и подвергается атаке электроф. реагентами, атом металла – нуклеоф. реагентами.

Полярность и реакц. способность связи М—С для соед. металлов IIб и III гр. периодич. системы снижаются с увеличением номера периода и возрастают для соед. металлов I, IIa, IV и V групп.

Термич. устойчивость для соед. металлов III и IV гр. уменьшается с увеличением номера периода, а также при переходе к соед., образующим более стабильные карбанионы; напр., ароматические М. с. более устойчивы, чем алифатические. С уменьшением полярности связи М—С увеличивается склонность М. с. к гомолитич. распаду с образованием радикалов и продуктов их превращений; напр., соед. Li, Mg, Al, содержащие в молекуле алкильные группы, при нагр. разлагаются, давая алкен и гидрид металла, а соед. Hg, Pb и др. выделяют металл и своб. радикалы.

Осн. хим. превращения соед. непереходных металлов сопровождаются разрывом связи М—С. К ним относят: окисление, гидролиз, р-ции с к-тами, галогенами и солями, присоединение по кратным связям, диспропорционирование, обмен анионоподобных остатков. Мн. соед. типа MR_n (R – алкил, арил) окисляются до оксида металла, CO_2 и H_2O и гидролизуются до $M(OH)_n$ и RH. Соед. Li, Mg, Zn, Al чувствительны к влаге и O_2 воздуха, что обусловливает необходимость работы с ними в атмосфере сухого инертного газа. Алкильные производные Li, Na, Be, Mg, Zn, Al, Ca, In, Tl, Sb и Bi самовоспламеняются на воздухе. Соед. металлов I–III гр. (кроме Hg и Tl) м. б. окислены в мягких условиях до пероксидов. Большинство соед. металлов IV гр. и Hg слабо подвержены окислению.

Под действием минер. к-т, галогенов, соед. с подвижным атомом водорода происходит деалкилирование (деарилирование) М. с. Процесс протекает ступенчато с образованием в конечном счете солей металлов.

Активные М. с. (Li, Mg и др.) вступают в р-ции с орг. соед., содержащими функц. группы. Эти р-ции протекают с разрывом связи М—С и широко используются в орг. синтезе. Для соед. металлов II–IV гр. характерны р-ции перераспределения радикалов (см. *Симметризация*); соед. щелочных и щел.-зем. металлов реагируют с CO_2, давая соли карбоновых к-т; соед. металлов I–III гр. образуют устойчивые комплексы с разл. основаниями, к-рыми м. б. р-рители (эфиры, амины) и др. М. с., напр. $MZnR_3$, $MAlR_4$ (M – щелочной металл). При отсутствии внеш. доноров электронов могут образовываться самоассоциаты, напр. $(LiCH_3)_4$, $[Al(CH_3)_3]_2$ и т. п.

Осн. способы получения. 1) Взаимод. металла с алкил- и арилгалогенидами (наиб. широко применяют для получения литий- и магнийорг. соед.). Металлы со степенью окисления больше 1 образуют смешанные М. с. Использование сплавов металлов, напр. Hg, Sn или Pb с Na или Mg, позволяет получить симметричные алкильные соед. Hg, Sn и Pb, что используют в пром-сти (см. *Металлирование*). 2) Взаимод. литий- и магнийорг. соед. с солями металлов. Этим методом получают полные и смешанные соед. практически всех металлов, за исключением щелочных и щел.-зем. 3) Р-ции HgR_2 с металлами; используют для получения индивидуальных М. с., обладающих высокой реакц. способностью (Li, Mg и т. п.). 4) Диазометод (*Несмеянова реакция*) – взаимод. порошка металла с двойными солями арилдиазония. Используют для получения ароматич. соед. тяжелых непереходных металлов. 5) Присоединение гидридов Al, Sn и пек-рых др. металлов к орг. соед., содержащим кратные связи углерод – углерод. 6) Взаимод. углеводородов и пек-рых гетероциклич. соед., содержащих подвижный атом водорода, с металлами и их солями. Используют для получения Na- и K-производных ацетилена, циклопентадиена, индена, флуорена, арилалкенов, тиофена. Взаимод. ароматич. и гетероароматич. соед. с солями Hg широко применяют для получения ртутьорг. соединений.

Соединения переходных металлов. Переходные металлы образуют соед. с обычной σ-связью металл – углерод, а также π-комплексы с орг. ненасыщ. молекулами. Разнообразие орг. лигандов и способов их связывания с металлами определяет многочисленность этих соединений.

В соответствии с типом орг. лиганда различают олефиновые (алкеновые), ацетиленовые (алкиновые), аллильные, диеновые (или полиеновые), циклопентадиенильные (включая металлоцены) и ареновые комплексы переходных металлов. Пек-рые карборановые группировки также могут вести себя как π-связанные лиганды. Существуют соед., содержащие одновременно орг. лиганды разл. типов. Известны также би- и полиядерные М. с., к-рые могут содержать связи металл – металл (см. *Кластеры*).

Переходные металлы способны стабилизировать при координации неустойчивые орг. молекулы, ионы и своб. радикалы (комплексы циклобутадиена, триметилэйметана, карбенов, карбинов и т. п.).

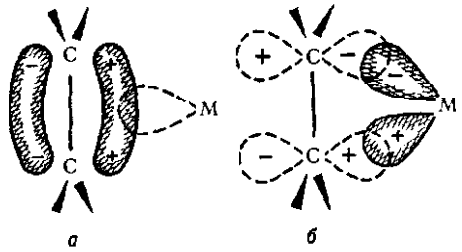
С точки зрения теории мол. орбиталей, в М. с. π-комплексного типа связи лигандов с металлом осуществляются общей системой электронов. Эти делокализованные многоцентровые связи могут охватывать атом металла и часть или все углеродные атомы орг. лиганда. Определяющую роль в связывании с металлом играют граничные π-орбитали лиганда. Сильное перекрывание орбиталей металла и лиганда способствует образованию прочной связи. Это возможно, когда энергии взаимодействующих орбиталей близки и орбитали имеют одинаковый знак, т. е. одинаковые св-ва симметрии и фазу (см. *Изолобальной аналогии принцип*).

Распределение электронной плотности между атомом металла и лигандом зависит от природы металла, степени его окисления и от строения орг. лиганда. При этом изменения результирующих зарядов на атоме металла и лиганде при образовании π-связи невелики, что обусловлено особенностями связей металл – лиганд. Эти связи состоят из двух компонент: донорно-акцепторной и дативной. Первая обусловлена подачей π-электронов лиганда на мол. орбитали комплекса, образованные с участием *d*-орбиталей металла. Вторая включает обратную подачу *d*-электронов металла на мол. орбитали, образованные за счет перекрывания разрыхляющих (несвязывающих) π^*-орбиталей лиганда и *d*-орбиталей металла (см. рис.).

Стехиометрия многих, хотя и не всех, π-комплексов подчиняется правилу эффективного атомного номера (ЭАН, правило 18 электронов, правило инертного газа, правило Сиджвика). В соответствии с этим правилом число валентных электронов у металла в комплексе (т. наз. ЭАН)

должно равняться числу электронов в оболочке ближайшего к данному металлу инертного газа

Правило определяет способность атома металла наиб полно использовать при образовании связи с лигандом свои валентные орбитали nd, $(n+1)s$ и $(n+1)p$, к-рые суммарно м б заполнены 18 электронами Для подсчета ЭАН к числу

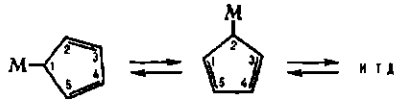


а *б*

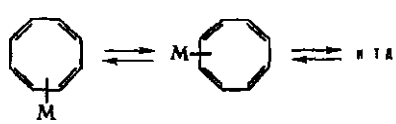
Образование связи металл олефин а) смещение электронов с заполненной π орбитали олефина на вакантную орбиталь атома металла (донорно акцепторная связь) б) обратное донорное взаимод заполненной орбитали атома металла с вакантной π^*-орбиталью олефина (дативная связь)

электронов на внеш оболочке атома (или иона) металла прибавляют число электронов, формально передаваемых атому металла лигандами Обычно принимают, что σ-алкильные σ-арильные лиганды и т п отдают атому металла один электрон, олефины – два, η^3-аллил – три, диены – четыре η^5-циклопентадиенил – пять и т д По этому принципу орг лиганды классифицируют на одно-, двух-, трехэлектронные и т д Атомы галогена и водорода, а также группы CN, OR, SR формально передают один электрон, CO, R_3N, R_3P – два, NO – три, связь металл – металл – по одному электроиу каждому атому металла Если энергии орбиталей nd, $(n+1)s$ и $(n+1)p$ близки, а орбитали доступны для связывания лигандов, то выполняется правило ЭАН (напр, для комплексов V, Cr, Mn, Fe и Co в низших степенях окисления) Отклонения от правила наблюдаются для комплексов металлов, завершающих d-ряды, напр Cu, Ag, Au, или при повышении степени окисления металла, т е в тех случаях, когда увеличивается энергетическая щель между d- и дальними s- и p-орбиталями Тем не менее правило ЭАН помогает установить формулы новых соединений

М с, гл обр переходных металлов и нек-рых непереходных, напр комплексы аллена, циклополиенов, аллильные и карбонильные комплексы, претерпевают быстрые внутримол перегруппировки, к-рые заключаются в стереохим превращениях или в обмене подобных групп Такое явление наз стереохим нежесткостью, а молекулы – стереохимически нежесткими К числу последних также относят флуктунрующие молекулы, к-рые после любого числа миграций остаются химически идентичными и различаются лишь взаимным положением химически неразличимых ядер, напр.



M=Fe(CO)$_2$ (η-C_5H_5), Sn(CH_3)$_3$, Ge(CH_3)$_3$ и др



M=Ru(CO)$_3$, Fe(CO)$_3$

Осн метод обнаружения и изучения стереохим нежесткости – спектроскопия ЯМР.

Хим св-ва π-комплексных М с зависят гл обр от природы лигандов и в меньшей степени – от природы центр атомов металла Р-ции этих М с возможны как с частичным или полным сохранением связи металл – лиганд (хим модификация орг лиганда, замещение, присоединение или отщепление др групп), так и с ее разрывом Р-ции обмена лигандов указывают на сходство этих соед с неорг координационными соед, др р-ции, напр электроф замещения, делают их формальными аналогами ароматич соединений Ароматич характер проявляют, как правило, комплексы, содержащие циклич непредельные лиганды, металлоцены (прежде всего, ферроцен), циклобутадиеновые напр [Fe(CO)$_3$(η-C_4H_4)], и циклооктатетраеновые комплексы, напр [U(η-C_8H_8)$_2$] или [Fe(CO)$_3$(η^4-C_8H_8)] При образовании связи с металлом существенно меняются св-ва орг лигандов В зависимости от природы металла, а также природы и числа др лигандов, орг лиганды могут проявлять св-ва карбанионов, карбкатионов, карбенов или своб радикалов Так, непредельные углеводородные лиганды в π-комплексах (особенно катионных) способны реагировать с нуклеоф реагентами

Осн хим превращения и методы получения М с переходных металлов описаны в статьях по отдельным типам комплексов (см *Ацетиленовые комплексы переходных металлов* и т д) и соед конкретных металлов (см *Железоорганические соединения, Палладийорганические соединения* и т д)

Из разнообразных методов получения соед переходных металлов выделяют две осн группы К первой относят р-ции, при к-рых происходит образование М с из солей или карбонилов металлов при действии на них орг или металлоорг реагентов, при этом орг лиганд присоединяется к атому металла, замещая частично или полностью др группы, содержащиеся в исходном соединении Вторая группа методов объединяет превращения одних М с в другие, в таких р-циях могут происходить изменения в координац сфере металла, а также внутримол перегруппировки Так, известны взаимные переходы между η^2-олефиновыми комплексами и соед с σ-связью M—C, между η^3-аллильными комплексами и η^4-диеновыми (или η^2-олефиновыми), η^6-ареновыми и η^5-циклогексадиенильными и т д

М с применяют в качестве катализаторов и полупродуктов во мн промышленно важных процессах, напр при гомог жидкофазном гидрировании олефинов и ацетиленов (Rh, Ru, Co), а также их димеризации и олигомеризации (Co, Ni, Cu, Rh, Pd), в р-ции перераспределения (метатезиса) олефинов (W, Mo, Re), в многочисл р-циях с участием CO, таких, как гидроформилирование и карбонилирование (Fe, Co, Ni, Rh, Pd), при получении CH_3CHO и винилацетата окислением этилена (Pd), при асимметрич гидрировании и изомеризации (хиральные фосфинродиевые кат) (см *Металлокомплексный катализ*).

М с – исходные в-ва при получении чистых металлов, металлич пленок и покрытий, стабилизаторов полимеров, антидетонаторов М с используют также в качестве антисептиков (Sn), присадок к смазочным маслам (Sn, Pb), они обладают св-вами фунгицидов и дезинфектантов (Hg)

Мн М с токсичны (алкильные соед Hg, Sn, Pb, карбонилы Ni, Fe)

М с сыграли важную роль в установлении представлений о валентности, хим эквиваленте, атомной массе, хим связи

Лит Методы элементоорганической химии под общ ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1963–1978, Коттон Ф, Уилкинсон Дж, Основы неорганической химии, пер с англ, М, 1979, с 550–636 Общая органическая химия, пер с англ т 7 М, 1984, Металлоорганическая химия переходных металлов Основы и применения, пер с англ, ч 1–2, М, 1989, Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G Wilkinson, v 1–9 Oxf, 1982.

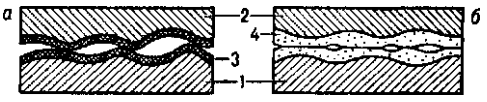
Л В Рыбин А С Перегудов

МЕТАЛЛОПЛАКИ́РУЮЩИЕ СМА́ЗОЧНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ (от франц plaquer – покрывать), пластичные смазки, масла и смазочно-охлаждающие жидкости, в состав к-рых входят металлсодержащие присадки (порошки металлов, их оксидов, сплавов, солей, комплексных и др соединений).

Работам по созданию М. с. м. предшествовали исследования (1930–40-е гг.) влияния на трение металлич. трущихся пар пленок пластичных металлов (Pb, Sn и др.), наносимых на их пов-сти разными технол. методами (Ф. Боуден, Д. Тейбор). Пленки, образующиеся при использовании М. с. м., отличаются по структуре от обычных металлов (полученных, напр., восстановлением руд или гальванически), что придает этим пленкам высокие антифрикц. св-ва и позволяет реализовать открытый в СССР (1956) т. наз. эффект безызносности. Последний достигается тем, что при работе узлов трения на трущихся пов-стях деталей из введенных в смазку присадок формируется тонкая (толщиной от неск. атомных слоев до 1–2 мкм), трудно поддающаяся окислению защитная металлич. пленка, наз. сервовитной (от лат. servo – охраняю, спасаю и vita – жизнь). Образование этой пленки при контакте сопряженных пов-стей обусловлено интенсивным обменом энергией и в-вом между узлом трения и внешней (напр., жидкой) средой, а также коллективным поведением ионов металла, из к-рых формируется пленка. На пов-сти такой пленки, «рожденной» в режиме трения, вследствие циклич. взаимодействий активных атомов с лигандами присадки попеременно образуются и распадаются комплексные соединения. В результате процессы трения и износа образуют замкнутый цикл для металла и смазки (см. также *Трибохимия*). Наиб. распространены металлоплакирующие смазочные материалы, образующие медную сервовитную пленку.

Применение М. с. м., напр. пластичных смазок, позволяет значительно повысить долговечность узлов трения, снизить потери энергии на трение и, следовательно, увеличить кпд машин и механизмов, уменьшить расход смазочных материалов, увеличить период между смазочными работами.

При образовании сервовитной пленки трущиеся пов-сти взаимод. через мягкий и тонкий слой металла (см. рис.),



Образование пленок на поверхностях контакта при действии обычной (*а*) и металлоплакирующей (*б*) смазок: 1 – сталь; 2 – бронза; 3, 4 – соотв. оксидные и сервовитные пленки.

благодаря этому площадь фактич. контакта пов-стей возрастает по сравнению с др. смазочными материалами в 10–100 раз, и материалы сопряженных деталей испытывают только упругие деформации, что приводит к резкому уменьшению износа рабочих пов-стей. Отсутствие оксидной пленки позволяет внеш. среде активно реагировать с металлом и в значит. степени способствует реализации т. наз. эффекта адсорбц. понижения прочности твердых поверхностных слоев (эффекта Ребиндера); в результате пластич. деформации локализуются в тонком металлич. слое, и пов-сти контакта практически не испытывают внутр. напряжений. При наличии на трущихся пов-стях сервовитной пленки продукты их износа состоят из пористых частиц металла; последние покрыты граничным адсорбц. слоем поверхностно-активного смазочного материала, имеют электрич. заряд, под действием к-рого удерживаются в узлах трения (сосредоточиваются в зазорах) и переносятся с одной пов-сти на другую, защищая их от разрушения (при использовании обычных смазочных материалов продукты износа в осн. состоят из оксидов, к-рые легко удаляются из зоны контакта). Наконец, сервовитная пленка предохраняет стальные пов-сти от проникновения водорода, к-рый образуется в процессе трения при разложении водяных паров, топлив, смазок, смазочно-охлаждающих жидкостей, деструкции полимеров в зонах контакта и др.; кроме того, пленка снижает уд. нагрузки на пов-сти трения, что существенно уменьшает выделение водорода.

Металлоплакирующие смазки – мазеобразные материалы, один из перспективных видов *антифрикционных смазок*. Получают введением в жидкие нефтяные или синтетич. масла наряду с загустителями (напр., солями высших жирных к-т, силикагелем) присадок (0,1–10% по массе): порошков мягких металлов (M – Cu, Pb, Sn и др.), оксидов (напр., Cu_2O), сплавов (напр., бронз), солей (напр., MCl_n), комплексных (напр., $RR'NH \cdot MX$, где M – Cu, Sn и др., $X - SO_4^-$, Cl^- и т. д.) и орг. (напр., RCOOM) соединений. Главные области потребления: тяжелонагруженные узлы трения в авиационном и автомобильном транспорте, прокатных станах и др. металлургич., а также текстильном, швейном и обувном оборудовании.

Металлоплакирующие масла – нефтяные или синтетич. масла, в к-рых растворены присадки (0,1–2%), напр. олеат меди. Применяют для смазки двигателей внутр. сгорания, узлов трения станков, вентиляторов, насосов, редукторов, гидравлич. систем пром. оборудования.

Металлоплакирующие смазочно-охлаждающие жидкости – преим. смеси средне- и высоковязких нефтяных масел и их 3–10%-ные водные эмульсии (содержат также эмульгаторы – соли карбоновых к-т или сульфокислот и стабилизаторы – напр., спирты) с присадками (1,5–2%). В качестве последних в случае безводных материалов служат, напр., соли ($SnCl_2$ и др.), в случае эмульсий – обычные комплексные соед., напр. тетрааммакат Cu для сопряженных никель-титановых пов-стей. Применяют гл. обр. при обработке металлов резанием или давлением.

Лит.: Боуден Ф. П., Тейбор Д., Трение и смазка, пер. с англ., М., 1960; Избирательный перенос в тяжелонагруженных узлах трения, М., 1982; Гаркунов Д. Н., Триботехника, М., 1985; Кужаров А. С., Овнищук Н. Ю., Свойства и применение металлоплакирующих смазок. Тематич. обозрение, М., 1985.

Д. Н. Гаркунов.

МЕТАЛЛОПЛА́СТЫ, принятое в СССР назв. металлич. листовых материалов с одно- и двусторонним полимерным покрытием. Выпускают в виде отдельных листов, непрерывных полос, лент и фольги толщиной 0,3–1,5 мм; изготовляют из Cu, стали (малоуглеродистой, углеродистой), сплавов Fe, Al, Ti или др. металлов, термопластов (ПВХ, полиамидов, политетрафторэтилена, полистирола, поливинилового спирта, полиэтилена) или реактопластов (феноло-формальд. и эпоксидных смол, полиуретанов или др.). Полимерное покрытие может также содержать тонкодисперсные минер. наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители. Толщина покрытия от неск. нм до 1 мм.

Методы изготовления разработаны для определенных видов полимеров (металлич. пов-сти предварительно обезжиривают, наносят пассивирующие и конверсионные слои). 1) Дублирование полимерными пленками. На металлич. пов-сть наносят клеевой слой, а затем – с помощью прикаточных валков – пленку из пластифицированного ПВХ и отверждают клей; скорость процесса лимитируется условиями отверждения клеевой прослойки. Недостаток: повышение жесткости и хрупкости покрытия при хранении М., вызванное выпотеванием пластификатора. Бесклеевое дублирование включает предварит. окисление пов-стей металла и полиэтиленовой пленки с послед. прикаткой ее валками к нагретой металлич. пов-сти; скорость процесса не превышает 0,5 м/с. Недостаток: сравнительно низкая адгезия пленки к металлу. Модифицир. полиэтиленовую пленку наносят на металл без предварит. окисления, используя контактное термоокисление.

2) Нанесение покрытий из пластизолей и органозолей. На металлич. пов-сть наносят клеевой слой, а затем полимерную пасту из полиамидов, ПВХ или политетрафторэтилена с помощью прикаточных валков. Удаление летучих компонентов пластизолей и формирование покрытий проводят в термопечах.

3) Нанесение на плоский металлич. прокат покрытий на основе термореактивных полимеров обычными для лакокрасочных материалов методами (см. *Лакокрасочные покрытия*).

4) Напыление порошков полиэтилена, полиамидов или политетрафторэтилена на металлич. пов-сти проводят в

псевдоожиженном слое или электростатич. поле, после чего порошок полимера оплавляют. Толщина покрытия определяется дисперсностью порошка и продолжительностью напыления (псевдоожиженный слой).

5) Полимеризация мономеров на металлах, способных служить катализаторами р-ции. Данным способом получают покрытия полистирола на медных и никелевых фольгах толщиной в неск. нм.

Св-ва М. определяются св-вами металлич. основы. Покрытие должно обладать высокой адгезией к металлу и защищать его от коррозии (т. е. оно должно сочетать высокую хим. стойкость с низкой проницаемостью), быть износостойким и способным к значит. деформациям, не должно оказывать на металл корродирующего действия, должно придавать изделию декоративный вид, электроизоляц. св-ва и др. Перерабатывают М. в изделия обычными методами; при штамповке, вырубке, вытяжке или сварке не происходит существ. нарушения покрытия, напр. отслоения, коробления, разрыва и снижения прочности связи полимер – подложка.

Применяют М. в произ-ве кузовов автомобилей, воздуховодов, кожухов теплоизоляции трубопроводов, корпусов бытовой техники, тары для хранения пищ. продуктов или агрессивных сред, а также для отделки стен, крыш, изготовления дверных и оконных рам.

Лит.: Металлополимерные материалы и изделия, под ред. В. А. Белого, М., 1979; Белый В. А., Плескачевский Ю. М., Металлополимерные системы, М., 1982; Комбинированные металлополимерные покрытия и материалы, К., 1983. *С. В. Бухаров.*

МЕТАЛЛОПОЛИМЕ́РЫ, металлонаполненные полимеры или пористые металлы, пропитанные полимерными композициями. Наполнителями служат порошки, волокна и ленты, получаемые практически из любых металлов или сплавов (чаще всего Fe, Cu, Ni, Ag, Sn, Al, Co, Be, Pb, Zn, Zr, Cr, Ti, Ta), коррозионностойкие аморфные металлич. сплавы («металлич. стекла»), металлизир. порошки и волокна неорг. или орг. природы. Металлич. порошки (микросферы, нитевидные кристаллы, чешуйки и частицы неправильной формы) имеют размер частиц $10–10^5$ нм, размер волокон в поперечном направлении составляет $10^2 – 2 \cdot 10^5$ нм, ширина и толщина лент – соотв. 3–5 мм и $(1–4) \cdot 10^4$ нм. Металлами наполняют полиамиды, политетрафторэтилен, ПВХ, полиэтилен, эпоксидные, феноло-формальд. и полиэфирные смолы, кремнийорг. полимеры и полиимиды.

Св-ва М. определяются природой полимера и наполнителя, степенью наполнения и характером распределения наполнителя. Железо и его сплавы вводят в полимеры с целью увеличения магн. восприимчивости, Al, Ag, Cu, Au – для придания тепло- и электропроводности. Наполнение чешуйками Al снижает газо- и влагопроницаемость полимеров, присутствие Pb, W, РЗЭ, Bi, Cd придает М. способность экранировать ионизирующие излучения. М., содержащие Pb, Zn, Zr, Mo и их хим. соединения или сплавы, обладают низким коэф. трения. Дисперсные частицы наполнителя уменьшают, а волокна увеличивают прочность при изгибе и уд. ударную вязкость М.

Способы получения М.: 1) мех. перемешивание металлич. наполнителя или его суспензии в воде или орг. р-рителе с порошками, расплавами, суспензиями или р-рами полимеров; 2) термич. или электролитич. восстановление металлов из их соединений, предварительно диспергированных в жидких смолах, р-рах или расплавах полимеров; 3) пропитка металлич. жгутов, тканей или пористых металлов р-рами или расплавами полимеров. Изделия из М. формуют прессованием, литьем под давлением и экструзией.

Применяют М. как электропроводящие клеи, герметики и защитные лакокрасочные покрытия (от коррозии и действия микроорганизмов), для изготовления вкладышей подшипников, токосъемов, магн. захватов и лент, технол. оснастки, экранов для защиты от электромагн. полей и действия ионизирующих излучений и др.

Лит.: Металлополимерные материалы и изделия, под ред. В. А. Белого, М., 1979; Наполнители для полимерных композиционных материалов, пер. с англ., М., 1981; Гуль В. Е., Шенфиль Л. З., Электропроводящие полимерные композиции, М., 1984, Помогайло А. Д., Савостьянов В. С., Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе, М., 1988. *С. В. Бухаров.*

МЕТАЛЛОПРОТЕЙДЫ, см. *Белки.*

МЕТАЛЛОТЕРМИ́Я, процессы получения металлов, основанные на восстановлении их оксидов и галогенидов другими, более активными металлами; протекают с выделением тепла. С помощью М. получают такие металлы, как, напр., Ti, U, РЗЭ, Nb, Ta, безуглеродистые сплавы, отличающиеся высокой чистотой (гл. обр. по углероду). Высокая чистота конечных продуктов металлотермич. восстановления обусловливает, напр., высокую пластичность полученных металлов, т. к. содержание мн. примесей в них, в первую очередь примесей внедрения, на очень низком уровне.

Металлотермич. процессы инициируются теплом. Исходным соед. для М. в осн. служат оксиды, хлориды и фториды. Хлориды и фториды обычно используют в тех случаях, когда содержание кислорода в получаемом металле (напр., Ti) должно быть ограничено либо разделение металлич. и шлаковой оксидной фаз затруднено из-за высокой хим. активности восстановленных металлов (РЗЭ). Осн. требования к исходному соед. – высокое тепловыделение при восстановлении, простота и полнота отделения исходного соед. от получаемого металла.

Р-ция металлотермич. восстановления $MX + M' \rightleftarrows M + M'X$ протекает слева направо при условии более высокого сродства металла-восстановителя (M′) к компоненту X, чем у восстанавливаемого металла (M); ΔG^0 металлотермич. процесса, как правило, отрицательна. В качестве восстановителей могут использоваться лишь металлы, образующие термически стойкие соед. с O, Cl, F.

На рис. 1 представлены диаграммы зависимости величин $\Delta G^0_{обр}$ оксидов, хлоридов и фторидов из простых в-в от т-ры, из к-рых видно, что среди относительно распространенных и доступных металлов наиб. прочные оксиды и галогениды образуют Al, Mg, Ca, а также щелочные металлы. Поэтому наиб. распространенные восстановители в М. – Na (реже Li), Al, Mg, Ca, иногда La и др. металлы. Соотв. М. подразделяют на натриетермию, алюминотермию, магниетермию и т. д.; к М. условно относят также и силикотермию.

Для сдвига равновесия металлотермич. восстановления и повышения теплового эффекта р-ции (как, напр., в случае восстановления алюминием CaO или ThO_2, имеющих большее, чем у Al_2O_3, абс. значение величины $\Delta G^0_{обр}$) используют спец. приемы – вводят добавки (напр., Si) для связывания выделяющегося металла и получают в качестве конечного продукта не индивидуальный металл, а прочный металлид (напр., силициды РЗЭ), проводят М. в вакууме, вводят добавки для связывания компонентов шлака в прочные соед. (напр., Al_2O_3 – в алюминаты при алюминотермии). Так, $\Delta G^0_{обр}$ силицидов РЗЭ составляет ок. – 270 кДж/моль, поэтому ΔG^0 р-ции алюминотермич. восстановления оксидов РЗЭ в присут. Si становится величиной отрицательной (рис. 2).

При проведении М. в вакууме восстанавливаемый металл переходит в пар, сдвигая тем самым равновесие р-ции вправо. Величина этого сдвига возрастает с повышением т-ры и понижением давления в системе и составляет 100–150 кДж в интервале т-р 1000–2000 K и давлении 1 Па. Напр., силикотермич. восстановление MgO (эндотермич. р-ции $2MgO + Si \rightleftarrows 2Mg_{пар} + SiO_2$) может протекать с образованием Mg при обычном давлении выше 2400 K, а в вакууме при 1600 K.

Механизм металлотермич. восстановления изучен недостаточно. Гетерог. р-ции М. протекают, как правило, между жидкой и твердой (напр., алюминотермич. восстановление оксидов) или жидкой и паровой фазами (магниетермич. восстановление $TiCl_4$). Часто реагенты находятся в двух агрегатных состояниях; напр., Ca при кальциетермии реагирует как в жидком, так и в парообразном состоянии.

Среди металлотермич. процессов наиб. распространена алюминотермия. Этим методом получают сплавы большинства технически важных металлов (Nb, Ti, W, Zr, РЗЭ, Cr, Ba, Ca, V, Ta, Sr), к-рые используют для легирования сталей, чугунов и цветных металлов и как исходные материалы для произ-ва самих металлов. Алюминотермич.

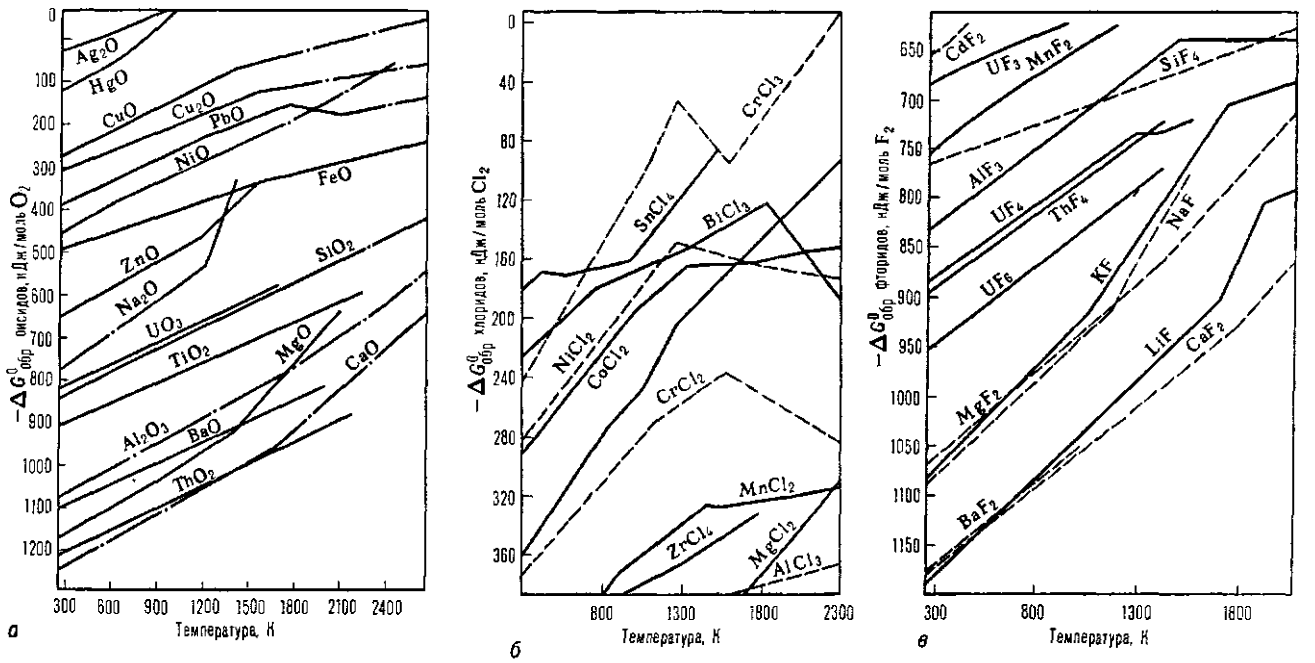


Рис. 1. Температурная зависимость $\Delta G^0_{обр}$ оксидов (*а*), хлоридов (*б*) и фторидов (*в*) из простых в-в.

процессы подразделяют на 3 осн. группы: процессы, в к-рых благодаря экзотермич. эффекту р-ции выделяется тепла больше, чем необходимо для нормального протекания р-ции (расплавления всех компонентов, разделения металлич. и шлаковой фаз в результате разности в плотностях расплавов); процессы, в к-рых тепла выделяется больше, чем необходимо для расплавления продуктов р-ции, но недостаточно для покрытия тепловых потерь; процессы, в к-рых тепло выделяется в недостаточном кол-ве для расплавления продуктов р-ции.

Процессы первой группы проводят внепечным методом. Перемешанную шихту загружают в горн и поджигают запалом из стружки Mg. Плавку проводят как с выпуском металла, так и без (плавка на «блок»). Средняя продолжительность такого процесса (на 4–6 т шихты) 15–20 мин. Степень извлечения металла ок. 70–80%. Шлак и металл разделяют либо механически после остывания, либо путем раздельного выпуска. Внепечным методом получают легко-

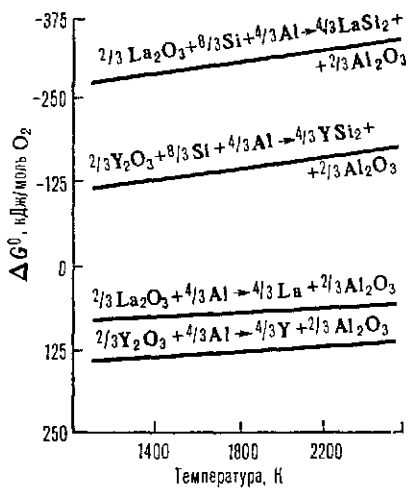


Рис. 2. Температурная зависимость ΔG^0 восстановления оксидов La и Y алюминием.

восстанавливаемые металлы (V, Nb и др.), а также лигатуры, содержащие относительно трудновосстанавливаемые металлы.

Процессы второй группы проводят также в горне. Дополнит. тепло, необходимое гл. обр. для компенсации потерь на нагрев стенок горна, получают путем введения термитных добавок – смесей порошка Al с оксидами металлов (напр., NiO), при взаимод. к-рых выделяется большое кол-во тепла.

Процессы третьей группы проводят в электропечах, гл. обр. в дуговых сталеплавильного тина. Так, напр., лигатуры, содержащие РЗЭ, выплавляют в наклоняющейся дуговой печи. Печь разогревают до 1700–1750 °С, зажигают дугу и загружают шихту. После плавления шихты и выдержки расплав сливают в изложницу, из к-рой после отстоя и кристаллизации шлака производят выпуск лигатуры.

Магниетермия получила свое развитие в связи с произвом U путем восстановления магнием UF_4, а также в связи с организацией пром. произ-ва Ti. Восстановление очищенного $TiCl_4$ проводят в инертной атмосфере в герметичных ретортных печах с электрич. и др. видами нагрева. Производительность совр. печей ок. 4 т за один рабочий цикл. В реторту подают расплавл. Mg спец. дозатором, а затем после достижения 740–780 °С – $TiCl_4$; периодически производят слив $MgCl_2$ через спец. отверстия в ниж. части реторты. Процесс оканчивают, когда израсходовано 60–70% Mg; остальной восстановитель располагается в порах образовавшейся титановой губки, что затрудняет его контакт с $TiCl_4$. Реакц. масса содержит 50–70% титановой губки, 30–35% Mg и 15–20% $MgCl_2$; ее разделяют вакуумной сепарацией, нагревая до 1100 °С. Отгоняющиеся Mg и $MgCl_2$ собирают в конденсаторе, представляющем собой также реторту, устанавливаемую сверху и охлаждаемую водой. После охлаждения титановую губку извлекают, а верх. реторту (конденсатор) догружают Mg и используют для след. восстановления (т. наз. оборотная реторта). Магниетермия перспективна также для получения Zr, Nb и др. металлов.

Наиб. активный восстановитель – Ca. Кальциетермией получают U, Zr, Hf, Ti, РЗЭ. Т. к. применение оксидов

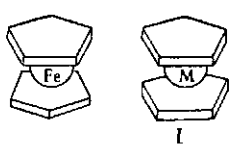
хлоридов U и РЗЭ затруднено, то в качестве исходного соед. для восстановления используют их безводные фториды. Кальций загружают в виде стружки. Процесс проводят до расплавления всех компонентов при т-ре до 1800 °С в герметичных электропечах и инертной атмосфере. Разделение металлич. и шлаковой фаз происходит в результате различия в их плотностях.

При кальциетермич. получении тонкодисперсных порошков Zr, Hf и Ti восстанавливают их оксиды при т-ре ок. 1100 °С. Шлак отделяют путем растворения CaO в к-тах. Для удобства диспергирования Ca часто используют в виде хрупкого гидрида CaH_2, к-рый перед смешением с оксидами измельчают. Этот процесс применяют для произ-ва порошков магн. материалов $SmCo_5$ и Nd–Fe–B.

М. открыл Н. Н. Бекетов, в 1859–65 он показал, что Al при высоких т-рах восстанавливает оксиды металлов (CaO, BaO и др.) до металлов.

Лит. Вольский А. Н., Сергиевская Е. М., Теория металлургических процессов, М., 1968, Самсонов Г. В., Перминов В. П., Магниетермия, М., 1971, Алюминотермия, М., 1978, Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б., Редкоземельные металлы, М., 1987. *Ю. Б. Патрикеев.*

МЕТАЛЛОЦЕ́НЫ, дициклопентадиенильные соед. переходных металлов общей ф-лы $(\eta\text{-}C_5H_5)_2M$. Получены для большинства *d*-элементов. Имеют структуру «сэндвича» – металл в степени окисления +2 располагается между двумя лежащими в параллельных плоскостях циклонентодиенильными кольцами па равном расстоянии от всех атомов С. В большинстве М. связь металла с лигандами ковалентна; исключение – манганоцен, в к-ром связь обусловлена электростатич. взаимод. катиона Mn^{2+} с анионами $C_5H_5^-$. Частично ионный характер имеют также хромоцен и ванадоцен. В кристаллич. состоянии *ферроцен* находится в заторможенной антипризматич. или призматич. конформации, рутеноцен и осмоцен – в призматической (ф-ла I).



I

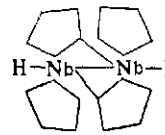
M=Ru,Os

М. – интенсивно окрашенные кристаллы, хорошо раств. в орг. р-рителях, возгоняются. Соед., имеющие у иона металла оболочку благородного газа (ферроцен, рутеноцен и осмоцен), устойчивы на воздухе, выдерживают нагревание выше 400 °С. Такие М. проявляют ароматич. св-ва, в частности атом водорода замещается при действии электроф. реагентов (сульфирование, ацилирование по Фриделю–Крафтсу, меркурирование, металлирование и др.). Ограниченно устойчив никелоцен. Остальные М. очень быстро разрушаются на воздухе. С акцепторами электронов, напр. *п*-хлоранилом, тетрацианоэтиленом, М. образуют комплексы с переносом заряда. Большинство М. окисляется до металлоцениевых катионов $[(C_5H_5)_2M]^+$ или $[(C_5H_5)_2M]^{2+}$, к-рые существуют обычно в кислых водных р-рах, осаждаются в виде солей с комплексными анионами – PF_6^-, BF_4^-, $PtCl_6^{2-}$, Ph_4B^- и др. Ионы кобальтоцения, родоцения и иридоцения исключительно устойчивы к действию окислителей – не разрушаются при нагр. с конц. HNO_3 и царской водкой.

Никелоцен легко обменивает циклонентадиенильные кольца на др. лиганды при действии разнообразных реагентов – $Ni(CO)_4$, NO, PPh_3, KCN в жидком аммиаке, $CH_2{=}CHCH_2MgX$, $HC{\equiv}CH$ и др. Ненредельные соед. ($CH_3OOCC{\equiv}CCOOCH_3$, $CF_2{=}CF_2$ и др.) присоединяются к одному кольцу никелоцена с образованием нового лиганда, имеющего иной характер связи с Ni.

Кобальтоцен медленно реагирует с водой с выделением H_2 и образованием $[(C_5H_5)_2Co]^+$. При действии на него галогенсодержащих орг. соед. (CCl_4, CH_3I, $PhCH_2Cl$ и др.) образуются соль кобальтоцения и нейтральные устойчивые комплексы, напр. $\pi\text{-}C_5H_5CoC_5H_5CCl_3$ при р-ции с CCl_4.

М. элементов начала больших периодов электронодефицитны и в ряде р-ций ведут себя аналогично карбенам: очень неустойчивы к окислению и нагреванию. Так, ниобоцен, полученный только в растворе, при комнатной температуре быстро превращ. в биядерный комплекс (II).



II

М. получают р-цией солей или ацетилацетонатов переходных металлов с циклонентадиенидами щелочных металлов, Mg, Tl; действием циклонентадиена на соль (в присут. основания) или карбонил металла. При взаимод. галогенидов нек-рых металлов с $C_5H_5Na^+$ образуются не М., а их производные – галогениды или гидриды, например $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $(C_5H_5)_2ReH$, $(C_5H_5)_2MoH_2$. В таких производных кольца расположены ненараллельно.

М. – катализаторы и сокатализаторы в гомог. каталитич. р-циях, лек. пренараты, присадки к топливам и маслам, промежут. продукты в орг. синтезе.

Первый М. (ферроцен) синтезировал в 1951 П. Посон с сотрудниками, его «сэндвичевая» структура установлена в 1952 Р. Вудвордом и Дж. Уилкинсоном.

Лит. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, ч. 3, пер. с англ., М., 1969, Перевалова Э. Г., Никитина Т. В., в сб. Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов, кн. 2, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочеткова, М., 1975, с. 687–726 *Э. Г. Перевалова*

МЕТАЛЛУ́РГИ́Я (от греч. metallurgéō – добываю руду, обрабатываю металлы), область науки, техники и отрасль пром-сти, включающие произ-во металлов из прир. сырья (в частности, руд) и др. металлсодержащих продуктов (в т. ч. из отходов произ-в металлич. материалов, сплавов и изделий), получение сплавов, обработку металлов в горячем и холодном состоянии, сварку, а также нанесение покрытий из металлов. К М. примыкает разработка, произ-во, эксплуатация машин, аппаратуры, агрегатов, используемых в металлургич. пром-сти.

Для изучения закономерностей процессов концентрирования, извлечения, получения, рафинирования и легирования металлов, а также процессов, связанных с изменением состава, структуры и св-в сплавов и материалов, полуфабрикатов и изделий из них в М. используют физ., хим., физ.-хим. и мат. методы исследования.

М. подразделяют на черную и цветную. Черная М. охватывает произ-во чугуна, стали и ферросплавов (см. *Железа сплавы*). С М. тесно связаны *коксохимия*, произ-во *огнеупорных материалов*. К черной М. относят также произ-во проката, стальных, чугунных и др. изделий (на долю черных металлов приходится ~95% всей производимой в мире металлопродукции). В 70-е гг. определилась тенденция замены черных металлов сплавами алюминия и титана, а также композиционными, полимерными, керамич. материалами, что вместе с высоким качеством выпускаемых металлов и низкой металлоемкостью продукции в промышленно развитых капиталистич. странах привело к снижению объема произ-ва черных металлов в этих странах (табл. 1).

Табл. 1 – ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ И ЧУГУНА В РЯДЕ СТРАН, МЛН. Т

Страна	Чугун		Сталь		Прокат	
	1975	1987	1975	1987	1975	1987
СССР	103,0	114	141,3	162	115	135
США	73	43	106	79	72,5	66
Япония	86,9	73,4	102,3	98,5	86,3	99,7*
ФРГ	30,1	27,3	40,4	35,9	33,0	36,0*
ЧССР	9,3	9,8	14,3	15,4	10,0	11,4
ГДР	2,5	2,8	6,5	8,24	5,2	7,6
КНР	24,5	35,5**	23,9	56,02	16,2	43,91

* Данные за 1985 ** Данные за 1982

Напр., в СССР в 1988 потребление стали и стеклопластиков составило соотв. 160 и 6 млн. т, в то время как в США – 100 и 28 млн. т.

Цветная М. включает произ-во и обработку цветных и редких металлов и их сплавов. Попутно пром-сть цветной

М. производит разл. хим. соед., материалы, минер. удобрения и др. Металлургич. процессы применяют также для произ-ва полупроводниковых материалов (Si, Ge, Se, Te, As, P и др.), радиоактивных металлов. Современная М. охватывает процессы получения мн. элементов периодич. системы (кроме газообразных). Объемы произ-ва (1987) нек-рых цветных металлов (тыс. т): США – Al 3200, Cu 1560, Zn 260, Pb 330 (металл в добытой руде); Япония – Al 41, Cu 980, Zn 666, Pb 268; ФРГ – Al 737,7, Cu 421,2 (1986), Zn 370,9 (1986), Pb 366,6 (1986).

Совр. металлургич. произ-во включает след. технол. операции: подготовку и обогащение руд; гидрометаллургич. (см. *Гидрометаллургия*), пирометаллургич. (см. *Пирометаллургия, Металлотермия*), электротермич. и электролитич. процессы извлечения и рафинирования металлов; получение изделий спеканием порошков (см. *Порошковая металлургия, Спекание*); хим. и физ. методы рафинирования металлов; плавку и разливку металлов и сплавов; обработку металлов давлением (прокат, штамповка и т. д.); термич., термомех., химико-термич. и др. виды обработки металлов для придания им требуемых св-в и др.; процессы нанесения защитных и упрочняющих покрытий (на металлы и металлов на изделия).

В обогатит. технологии наиб. распространение получили флотац., гравитац., маги. и электростатич. методы обогащения (см. *Обогащение полезных ископаемых, Флотация*). Флотац. процессы применяют для обогащения более чем 90% руд цветных и редких металлов. Полученные после обогащения концентраты подвергают сушке, усреднению состава, смешению и окускованию (агломерация, окатывание, брикетирование), для того чтобы повысить их реакц. способность и производительность их послед. передела.

В результате пирометаллургич. процессов (включают окисление, восстановление и др.) происходит концентрирование металла и удаление примесей в образующиеся фазы (парогазовая фаза, металлич. и шлаковые расплавы, штейн и твердые в-ва). После разделения фазы направляются на переработку для дальнейшего извлечения ценных составляющих. Для интенсификации металлургич. процессов (в конвертерах и автоклавах) вводят газообразные O_2, Cl_2 и др. окислители. В качестве восстановителей применяют C, CO, H_2 и активные металлы. Распространенные восстановит. процессы – доменная плавка, выплавка вторичной Cu, Sn и Pb в шахтных печах, произ-во ферросплавов и титанового шлака в рудовосстановит. электропечах, магнийтермич. восстановление $TiCl_4$ с получением металлич. Ti. Окислит. рафинирование получило развитие в мартеновском и конвертерном произ-вах стали, при получении анодной Cu и в технологии Pb. Для извлечения и рафинирования металлов нашли применение технол. процессы с использованием хлоридов, иодидов и карбонилов металлов, а также дистилляция, ректификация, вакуумная сепарация и сублимация и др. Получили развитие внепечные методы рафинирования стали, процессы в вакууме и среде Ar в технологии высокореакционноспособных металлов (Ti, Zr, Nb и др.).

В гидрометаллургии используют окислит., восстановит. и др. процессы, кислотное и др. выщелачивание, вытеснение элементов из р-ров (*цементация*), дробную кристаллизацию, осаждение и гидролиз. Заметное распространение получили сорбционные и экстракционные процессы извлечения элементов орг. сорбентами и экстрагентами из р-ров, пульп, что позволяет исключить операции отстаивания, промывки и фильтрации, а также автоклавные процессы для переработки сульфидных пирротиновых и вольфрамсодержащих концентратов при повыш. т-рах и давлениях.

Произ-во изделий с особыми св-вами и высоким качеством осуществляют методами порошковой М., что позволяет достигать более высоких технико-экономич. показателей по сравнению с традиц. способами. Для получения высокочистых металлов и полупроводниковых материалов применяют зонную плавку, выращивание монокристаллов вытягиванием из расплавов и др. способы. Осн. направление техн. прогресса в области получения отливок из расплавл. металлов и сплавов – это переход к непрерывной разливке стали и сплавов и к совмещению процессов литья и обработки металлов давлением (бесслитковая прокатка Al, Cu, Zn и др.).

Обработка металлов давлением, кузнечно-штамповочное произ-во и прессование – важнейшие технол. процессы на металлургич. и машиностроит. предприятиях. Прокатка – осн. способ обработки металлов и сплавов. Она осуществляется на прокатных станах – мощных высокоавтоматизир. агрегатах производительностью неск. млн. т проката в год. Прокаткой производят листовой и сортовой металл, биметаллы, трубы, гнутые и периодич. профили и др. виды изделий. Проволоку получают волочением.

Термич. обработка включает закалку, отжиг и отпуск металлов. Кроме обработки готовых деталей на машиностроит. предприятиях, термообработке подвергают мн. виды продукции на металлургич. заводах – стальные рельсы (объемная закалка или закалка головки), толстые листы и арматурные стали, тонкие листы из трансформаторной стали и др. Большое значение в М. имеют процессы *химико-термической обработки* и нанесение на металл разл. защитных покрытий, напр. оцинкование, лужение (см. *Гальванотехника*), нанесение пластмасс и др.

Современная М. характеризуется значит. выбросами в окружающую среду (табл. 2,3), в СССР – также незначит. применением непрерывной разливки стали, низким возвратом металлов на повторное использование, низким комплексным использованием сырья и абс. преобладанием в балансе металлов сталей (95%).

Табл. 2. – ВЫБРОСЫ (Т/СУТ НА 1 МЛН. ВЫПЛАВЛЯЕМОЙ СТАЛИ В ГОД) В АТМОСФЕРУ ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В СССР

Произ-во	Твердые частицы	SO_2	CO
Окатыши	84,0	0,3	0,2
Ферросплавы	2,1	0,3	5,0
Агломерация	91,0	14,5	250,0
Коксохим.	1,0	1,3	14,2
Доменное	11,0	3,3	10,6
Конвертерное	7,0	1,2	1,5
Электросталеплавильное	1,1	0,3	–
Мартеновское	14,0	1,2	0,7
Энергоснабжение	223	13,3	–
Прочие	66,7	10,8	78

В СССР в 50-е гг. впервые в мире был разработан метод непрерывной разливки стали, резко снижающий потери металла в процессе произ-ва. В 1986 этим способом разливали в СССР 14% выплавляемой стали, в Японии – 92,7, ФРГ – 84,6, Юж. Корее – 71,19, США – 53,4%. Мн. страны, в т. ч. Япония, ФРГ и др., полностью отказались от экологически вредного мартеновского произ-ва стали; осн. методы получения стали в капиталистич. странах – кислородно-конвертерный и электросталеплавильный. В СССР значит. кол-ва стали производят мартеновским способом.

В СССР в 1986 произведено 161 млн. т стали, из них получено готового проката 112 млн. т; т. обр., потери металла составляют 49 млн. т (30,4%). В США те же потери составляют 18,4%, ФРГ – 9,4%, Юж. Корее – 1%. Возврат (%) металлов на повторное использование (рециркуляция металлов) оценивается в среднем в мире: Al 11,7, Cu 40,9, Au 15,9, Fe 27,9, Pb 40, Hg 20,6, Ni 19,1, Ag 47,2, Sn 20,4, Zn 27.

Осн. пути развития и совершенствования М. – комплексное использование сырья, снижение расхода сырья, энергозатрат и металлоемкости на единицу металлопродукции, обеспечение прироста проката черных металлов без увеличения их произ-ва, создание экологически чистых технол. процессов.

Сведение кол-ва отходов к минимуму (*безотходные производства*) не м. б. осуществлено в пределах только металлургич. отраслей, а требует межотраслевой кооперации (замкнутое произ-во) и новой концепции организации произ-ва – «процессы к сырью» (т. е. в места богатые разл

полезными ископаемыми и др. прир. ресурсами) в отличие от применяемой ныне в СССР практики – «сырье к процессам». Впервые экологич. концепция организации произ-ва была высказана академиком А. Е. Ферсманом в 1932. Переход к такому произ-ву (процессы к сырью) позволит повысить комплексное использование сырья и отходов произ-ва (воспроизводство сырья), обеспечить рециркуляцию металлов, создавать металлич. материалы с учетом ресурсосбережения и распространенности металлов в природе, организовать замкнутые технол. (химико-металлургич.) комплексы в регионах с большой концентрацией месторождений различной технологической ориентации (напр., Кольский п-ов, Норильский регион). В пределах замкнутого производства м. б. решены задачи обеспечения производства сырьем, конструкционными материалами и обеспечена защита окружающей среды.

Табл 3 – **ВЫБРОСЫ (% ОТ ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА ВЫБРОСОВ) В АТМОСФЕРУ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В СССР**

Произ-во	Твердые частицы	SO_2
Al	29,09	0,64
Pb и Zn	3,08	5,78
Cu	28,67	50,78
Ni и Co	34,59	42,80
Ti и Mg	1,89	–
Вторичные металлы	1,18	–
Обработка цветных металлов	1,50	–

Возникновение М. относится к глубокой древности, выплавка меди производилась уже в 7–6-м тыс. до н. э. (юго-зап. часть Малой Азии). Вначале человек познакомился с самородными металлами – золотом, серебром, медью и метеоритным железом, а затем научился производить металлы. Первые металлич. изделия изготовлялись в холодном состоянии. После открытия горячей обработки (ковки) металлич. изделия получают более широкое распространение. Первоначально выплавку Cu производили из окисленных медных руд (литье, 5–4-е тыс. до н. э.), переработка сульфидных руд, их окисление и рафинирование Cu относятся ко 2-му тыс. до н. э. (Ближний Восток и Центр. Европа). Во 2-м тыс. до н. э. медь стала вытесняться ее сплавом – бронзой (бронзовый век). В сер. 2-го тыс. до н. э. осваивается получение Fe из руд (сыродутный процесс). В дальнейшем успехи в произ-ве Fe (овладение процессами его науглероживания и закалки) привели к появлению литого металла и стали. Эти усовершенствования обеспечили главенствующее положение черным металлам среди материалов уже в 1-м тыс. до н. э. (железный век). На протяжении почти трех тысячелетий М. железа не претерпевала принципиальных изменений. В 18 в. в Европе открыт способ произ-ва литой стали (тигельная плавка), а в 19 в. – еще три новых процесса (бессемеровский, мартеновский и томасовский).

В 16–18 вв. достижения научного и техн. прогресса послужили решению практич. задач пром-сти и мореплавания. В 18–20 вв. развитие черной М. привело к созданию сплавов и материалов на основе железа для массового потребления и машиностроения. В 60-е гг. 20 в. открытие потребительских св-в в большинстве металлов периодич. системы и совершенствование М. способствовали развитию электроники, космонавтики и др. В 80-е гг. 20 в. разработка новых легких, прочных и коррозионностойких материалов для массового потребления на основе широко распространенных в природе металлов выдвинула на первое место цветную М.

Лит. Основы металлургии, т. 1–7, М., 1968–75; Гудима Н. В., Шейн Я. П., Краткий справочник по металлургии цветных металлов, М., 1975; Химия окружающей среды, пер. с англ., М., 1982; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, 3 изд., т. 1–3, М., 1983; И. П. Бардин и отечественная металлургия, М., 1983; Аникеев В. А., Копп И. З., Скалкин Ф. В., Технологические аспекты охраны окружающей среды. Комплексное использование руд и концентратов, М., 1989.

В. А. Резниченко

МЕТА́ЛЛЫ (от греч. métallon – первоначально шахта, копи), в-ва, обладающие в обычных условиях характерными, металлическими, свойствами – высокими электрич. проводимостью и теплопроводностью, отрицат. температурным коэф. электрич. проводимости, способностью хорошо отражать световые волны (блеск), пластичностью. К М. относятся как собственно М. (простые в-ва), так и их *сплавы*, *металлические соединения*, в т. ч. *интерметаллиды*. Иногда М. наз. все в-ва, обладающие теми или иными металлич. св-вами, напр. т. наз. «синтетические» М. (см. *Интеркалаты*), *металлы органические*.

Ранее характерными признаками М. считались блеск, пластичность и ковкость – «светлое тело, которое ковать можно» (М. В. Ломоносов). Но металлич. блеском обладают и нек-рые неметаллы, напр. иод. Известны хрупкие М., хотя мн. из них в результате тщательной очистки получены в пластичном состоянии. В настоящее время важнейшим признаком М. признается отрицат. температурный коэф. электрич. проводимости, т. е. понижение электрич. проводимости с ростом т-ры. Из 109 элементов в периодич. системе 86 относят к М. Граница между М. и неметаллами в периодич. таблице (в ее длинном варианте) проводится по диагонали от B до At. О нек-рых элементах, напр. Ge, Sb, нет единого мнения, все же правильнее считать Ge неметаллом, т. к. он обладает полупроводниковыми св-вами, а Sb – металлом, хотя по физ. св-вам сурьма – *полуметалл*.

Олово существует как в металлической (β-Sn), так и в полупроводниковой (α-Sn) модификации. С др. стороны, у Ge, Si, P и нек-рых др. неметаллов при высоких давлениях обнаружены модификации с металлич. проводимостью. Можно предположить, что при достаточно высоких давлениях все в-ва могут приобретать металлич. св-ва. Поэтому вопрос об отнесении того или иного элемента к М. или неметаллам следует, по-видимому, решать на основании рассмотрения не только физ. св-в простого в-ва, но и его хим. св-в. Иногда для элементов, лежащих на границе между М. и неметаллами, применяют термин «полуметаллы», хотя этот термин в химии теперь не рекомендуется.

В М. существует *металлическая связь*, характеризующаяся тем, что кристаллич. решетка образована положит. ионами, тогда как валентные электроны делокализованы по всему пространству решетки. М. можно представить в виде остова из положит. ионов, погруженного в «электронный газ», к-рый компенсирует силы взаимного отталкивания положит. ионов. Энергия этих делокализованных электронов – электронов проводимости – отвечает зоне проводимости. Согласно зонной теории, у М. отсутствует запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости (см. *Твердое тело*).

В кристаллах М. атомы ионизированы лишь частично и часть валентных электронов остается связанной, в результате возможно появление частично ковалентных связей между соседними атомами. Прочность связи в кристаллич. структуре М. характеризуется энтальпией атомизации, к-рая меняется от 61,4 кДж/моль у Hg до 850 кДж/моль у W. Макс. энтальпия атомизации характерна для М. рядов Nb–Ru и Hf–Ir. Относящиеся к ним М. отличаются макс. т-рами плавления и высокой мех. прочностью.

Классификация М. Все М. делятся на четыре группы (см. форзац): *s*-М. (все *s*-элементы, кроме H и He), *p*-М. (элементы гр. IIIa, кроме B, а также Sn, Pb, Sb, Bi, Po), *d*-М. и *f*-М., к-рые объединяются под назв. «переходных» (см. *Переходные элементы*). М. первых двух групп иногда наз. «простыми». Из этих групп выделяются нек-рые более узкие группы: из *s*-М. – *щелочные металлы* и *щелочноземельные элементы*, из *d*-М. – *платиновые металлы*. Группа *редкоземельных элементов* включает как *d*-, так и *f*-М. (подгруппа Sc и лантаноиды).

Существует также, хотя и не общепринятая, техн. классификация М. В известной мере она перекликается с *геохимическими классификациями элементов*. Обычно выделяют след. группы: черные М. (Fe); тяжелые цветные М. – Cu, Pb, Zn, Ni и Sn (к этой группе примыкают т. наз. малые, или младшие, М. – Co, Sb, Bi, Hg, Cd, нек-рые из них иногда относят к редким М.); легкие М. (с плотностью менее

5 г/см³) – Al, Mg, Ca и т. д.; драгоценные М. – Au, Ag и платиновые М.; легирующие (или ферросплавные) М. – Mn, Cr, W, Mo, Nb, V и др.; редкие М. (см. *Редкие элементы*), разбиваемые в свою очередь на неск. групп; радиоактивные М. – U, Th, Pu и др.

Кристаллическая структура. Большинство М. кристаллизуется в одном из трех структурных типов (см. *Металлические кристаллы*), а именно – в кубич. и гексагон. плотнейших упаковках (см. *Плотная упаковка*) или в объемноцентрированной кубич. решетке. В плотнейших упаковках каждый атом на равных расстояниях имеет 12 ближайших соседей. В объемноцентрированной кубич. решетке у каждого атома 8 равноудаленных соседей, еще 6 соседей расположены на большем (на 15%) расстоянии. Поэтому координац. число в этой структуре считают равным 14 (8 + 6). Межатомные расстояния в кристаллич. структуре М. характеризуются металлич. радиусом (см. *Атомные радиусы*).

При обычных условиях щелочные М., а также Ba, Ra, элементы подгруппы V и Cr кристаллизуются в объемноцентрированной кубич. решетке типа α-Fe. Плотнейшая кубич. упаковка (гранецентрированная кубич. решетка) типа Cu характерна для Al, Ni, металлов подгруппы Cu, платиновых М. (кроме Ru и Os) и т. д. В гексагон. плотнейшей упаковке типа Mg кристаллизуются Be, Ca, Sr, Zn, Cd, Co, Ru, Os, элементы подгрупп Ti и Sc, мн. РЗЭ. Более сложными являются структуры разл. модификаций Mn, Pa, U, *трансурановых элементов*.

Мн. М. претерпевают при изменении т-ры или давления полиморфные превращения. М., к-рые при низких т-рах образуют плотнейшие упаковки, напр. Ca, La, Zr, часто имеют высокотемпературные модификации с объемноцентрированной кубич. структурой.

При плавлении М. сохраняют свои электрич., тепловые и оптич. св-ва. Вблизи т-ры плавления в жидких М. наблюдается примерно такой же ближний порядок, как и в кристаллич. М. С повышением т-ры ближний порядок нарушается вплоть до полного разупорядочения.

Физические свойства. Физ. св-ва М. меняются в очень широких пределах. Так, т-ра плавления изменяется от −38,87 °С (Hg) до 3380 °С (W), плотность – от 0,531 г/см³ (Li) до 22,5 г/см³ (Os). Уд. электрич. сопротивление ρ при 25 °С имеет значения от 1,63 (Ag) до 140 (Mn) мкОм·см. Сопротивление движению электронов (рассеяние электронов) возникает вследствие нарушения кристаллич. решетки из-за теплового движения атомов, а также дефектов (вакансий, дислокаций, примесных атомов). Мерой его является длина своб. пробега электрона. При комнатной т-ре она равна $\sim 10^{-6}$ см у М. обычной чистоты и $\sim 10^{-2}$ см у высокочистых. Температурный коэф. ρ (в интервале 0–100 °С) меняется в пределах $1{,}0\cdot10^{-3}$ (Hg) – $9{,}0\cdot10^{-3}$ K^{-1} (Be). При гелиевых т-рах (4,2 К) ρ практически не зависит от т-ры ($\rho_{ост}$). Его измерение используют для характеристики чистоты и совершенства кристаллов М. Чем больше отношение $\rho_{273}/\rho_{4,2}$, тем чище М. В монокристаллах высокой чистоты оно достигает 10^4–10^5. Нек-рые М. при низких т-рах становятся сверхпроводниками, при этом критич. т-ра у чистых М. от сотых долей до 9 К.

У М. наблюдается термоэлектронная эмиссия (способность испускать электроны при высокой т-ре). Эмиссия электронов возникает также под действием электромагн. излучения в видимой и УФ областях спектра (фотоэлектронная эмиссия), внеш. электрич. поля высокой напряженности (туннельная, или автоэлектронная, эмиссия), при бомбардировке пов-сти М. электронами (вторичная электронная эмиссия) или ионами (ионно-электронная эмиссия), при взаимод. пов-сти М. с плазмой (взрывная электронная эмиссия). Перепад т-ры вызывает в М. появление электрич. тока (термоэдс).

Теплопроводность М. обусловлена в осн. движением электронов, поэтому уд. коэф. теплопроводности (χ) и электрич. проводимости (σ) М. связаны между собой соотношением $\chi/(\sigma\cdot T) = L = 2{,}45\cdot10^{-8}$ Вт·Ом/К² (закон Видемана – Франца). Уд. коэф. теплопроводности М. имеет значения от 425 (для Ag) до 8,41 (для Bi) Вт/(м·К).

Температурный коэф. линейного расширения М. в интервале 0–100 °С имеет значения от $4{,}57\cdot10^{-6}$ (для Os) до 10^{-4} K^{-1} (для Sr). Согласно эмпирич. правилу Грюнайзена, относит. увеличение объема М. в интервале от 0 К до т-ры плавления приблизительно равно 0,06. Поэтому температурный коэф. объемного расширения у тугоплавких М. меньше, чем у легкоплавких.

У большинства М. магн. восприимчивость по абс. величине сравнительно мала ($\sim 10^{-9}$) и слабо зависит от т-ры. Среди М. есть диамагнетики, напр. Bi ($\chi = -1{,}34\cdot10^{-9}$), и парамагнетики, причем все переходные М., кроме металлов I и II гр., парамагнитны. Нек-рые из них при т-рах точки Кюри переходят в магнитно-упорядоченное состояние. М. триады Fe, а также Gd и нек-рые др. лантаноиды – ферромагнетики, тогда как Cr, Mn, большинство лантаноидов – антиферромагнетики.

Излучения оптич. диапазона почти полностью отражаются пов-стью М., вследствие чего они непрозрачны и обладают характерным металлическим блеском (порошки мн. М. матовые). Нек-рые М., например Au в виде тонкой фольги, просвечивают. Отраженный от поверхности М. плоскополяризованный свет становится эллиптически поляризованным.

Для использования М. в качестве конструкц. материалов важнейшее значение имеет сочетание мех. св-в – пластичности и вязкости с значит. прочностью, твердостью и упругостью. Эти св-ва зависят не только от состава (чистоты металла), но и от совершенства кристаллич. решетки (наличия дефектов) и структуры, определяемых предварительной термич. и мех. обработкой образца.

Мех. св-ва реальных М. определяются наличием дефектов, в первую очередь дислокаций, т. к. перемещение дислокаций по плоскостям кристаллич. решетки с наиб. плотной упаковкой является осн. механизмом пластич. деформации М. Взаимод. дислокаций с др. дефектами увеличивает сопротивление пластич. деформации. В процессе деформации число дислокаций растет, соотв. растет и сопротивление деформации (деформац. упрочнение, или наклеп). Напряженное состояние и наклеп после деформации ликвидируются при отжиге. Рост напряжений в местах «сгущения» дислокаций вызывает зарождение трещин – очагов разрушения. Важнейшая характеристика мех. св-в М. – модуль упругости E (модуль Юнга). Предел текучести, т. е. сопротивление пластич. деформации, 10^{-3}–10^{-4} E.

Химические свойства. М. обладают низкими значениями первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Вследствие этого в хим. р-циях они выступают как доноры электронов (восстановители), а в соед. и их р-рах образуют положительно заряженные ионы (в большинстве случаев аквакатионы). Электроотрицательности атомов М. ниже электроотрицательностей атомов неметаллов. М. могут входить в состав сложных анионов, напр. MnO_4^-, или ацидокомплексов, напр. $[Fe(CN)_6]^{4-}$, однако в них атомы М. всегда являются центрами положит. заряда. Только для нек-рых М., находящихся на границе с неметаллами, таких, как Sn, Po, Sb и т. п., известны соед., напр. гидриды, в к-рых М. имеют формально отрицат. степень окисления. Но во всех этих соед. хим. связь ковалентная.

Способность М. к окислению меняется в очень широких пределах. Большинство М. окисляется кислородом воздуха уже при обычной т-ре, однако скорость и механизм р-ции очень сильно зависят от природы М. В большинстве случаев при этом образуются оксиды, а у щелочных М., кроме Li, – пероксиды. Устойчивость М. на воздухе определяется св-вами образующегося оксида, в частности отношением молярных объемов $V_{окс}/V_{М.}$. Если $V_{окс}/V_{М.} > 1$, на М. образуется защитная пленка, предохраняющая М. от дальнейшего окисления. Такая пленка характерна, напр., для Al, Ti, Cr, к-рые устойчивы на воздухе, хотя и обладают высокой активностью. М., для к-рых это отношение меньше 1 (напр щелочные), на воздухе неустойчивы.

С N_2 реагирует ряд М., напр. Li при обычной т-ре , а Mg, Zr, Hf, Ti – при нагревании. Мн. М активно взаимод. с H_2, галогенами, халькогенами Все М , чьи стандартные электродные потенциалы отрицательнее, чем −0,413 В, окисляются водой с выделением H_2. Щелочные и щел.-зем. М. реагируют с водой при обычных т-рах, а такие М., как Zn или Fe, реагируют с водяным паром при высоких т-рах. С р-рами щелочей взаимод. М., образующие р-римые анионные гидроксокомплексы (Be, Zn, Al, Ga, Sn).

Большинство М. окисляется теми или иными к-тами. М., имеющие отрицат. стандартные электродные потенциалы, т.е. стоящие в *электрохимическом ряду напряжений* до водорода, окисляются ионами H^+ и растворяются поэтому при действии неокисляющих к-т (соляная или разб. H_2SO_4), если не образуются нер-римые продукты. Р-ции способствует образование анионных комплексов. Азотная к-та, даже разбавленная, окисляет мн. М. При этом, если ионы М. устойчивы в низших степенях окисления, образуются катионные комплексы, если в высших, как в случае, напр., Re,– анионные (ReO_4^-). Нек-рые М. реагируют с разб. HNO_3 и H_2SO_4 с образованием катионных комплексов и пассивируются в конц. р-рах этих к-т. Для растворения малоактивных М., напр. Au или Pt, используют смеси, содержащие окислитель и поставщик лигандов для образования р-римых комплексов, таких, как, напр., царская водка или смесь HNO_3 с HF.

О взаимод. М. со средой, ведущем к разрушению М., см. в ст. *Коррозия металлов*.

Важная характеристика металлич. элементов – их способность образовывать основные оксиды и соотв. гидроксиды. У М. главных подгрупп периодич. системы основность оксидов и гидроксидов растет сверху вниз, в побочных подгруппах (кроме I – III) – обратная зависимость. По периодам и рядам с ростом порядкового номера элемента основность убывает. У М., имеющих неск. степеней окисления, как *d*- и *f*-М., с ростом степени окисления основность оксидов уменьшается и высшие оксиды имеют кислотный характер.

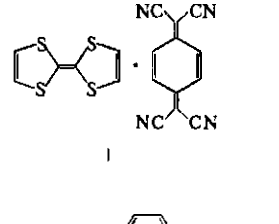
Получение М. Извлечение М. из прир. сырья и др. источников – область *металлургии*. Можно отметить двоякий характер технологии М. Технология железа, тяжелых цветных М., а также малых М. и большинства *рассеянных элементов* (халькофильных элементов) имеет «металлургич.» характер. Это означает, что конечный продукт получают без предварит. выделения к.-л. чистого соединения, что обусловлено сравнит. легкостью восстановления до М. как пирометаллургич. (см. *Пирометаллургия*), так и гидрометаллургич. (электролиз р-ров, *цементация* и т.п.; см. *Гидрометаллургия*) путем.

Иной характер имеет технология легких, а также редких М. (литофильных элементов). Это связано с трудностями их получения в своб. состоянии. Для этих М. технология разбивается четко на два этапа – полученне чистого соед., напр. Al_2O_3, и получение М. из этого соединения. Сами М. в произ-ве их соед. обычно не используют. Поэтому можно сказать, что технология этих М. имеет более «химический» характер.

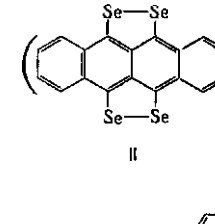
Способность М. к взаимному растворению с образованием при кристаллизации *твердых растворов* и интерметаллидов, разнообразным фазовым превращениям дает возможность получения большого числа сплавов, отличающихся разл. структурой и самыми разнообразными сочетаниями св-в. В совр. технике применяют св. 30 000 разл. сплавов – легкоплавких и тугоплавких, очень твердых и пластичных, с большой и малой электрич. проводимостью, ферромагнитных и др. В сплавах ныне используют практически все известные М. (кроме искусственно полученных трансплутониевых элементов). Мера использования в значит. степени определяется доступностью М. – содержанием в земной коре, а также степенью концентрирования в месторождениях и трудностью получения. Использование сплавов (бронзовый век) было одним из важнейших этапов становления человеческой цивилизации. И в настоящее время сплавы – важнейшие конструкционные материалы. В последние годы наблюдается тенденция нек-рого снижения роли железа и увеличение использования легких М. (Al, Mg) и наиб. доступных редких М (Ti, Nb, Zr).

Лит. Пирсон У., Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, пер с англ., ч 1–2, М., 1977, Уманский Я С., Скаков Ю А., Физика металлов Атомное строение металлов и сплавов, М., 1978, Бернштейн М Л., Займовский В А., Механические свойства металлов, 2 изд, М., 1979, Лившиц Б Г., Крапошин В С., Линецкий Я Л., Физические свойства металлов и сплавов, 2 изд., М., 1980, Баррет Ч С., Массальский Т Б., Структура металлов, пер с англ., ч 1–2, М., 1984, Гуляев А П., Металловедение, 6 изд., М., 1986, Зайцев Б Е., Общие физические и химические свойства металлов, М., 1987, Пекшева Н П., Химия металлов, Красноярск, 1987, Абрикосов А А., Основы теории металлов, М., 1987, Бобылев А В., Механические и технологические свойства металлов, 2 изд., М., 1987 *И И Федоров*

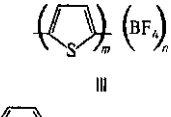
МЕТАЛЛЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ, орг. соед., обладающие металлич. проводимостью. В М.о. перенос электрона в твердой фазе осуществляется по орг. компоненте молекулы. М.о. наз. также «синтетич. металлами». К М.о. относятся мономерные и высокомол. ион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда (см. *Молекулярные комплексы*), напр. комплекс тетратиофульвалена с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (ф-ла I) и *бис*-(тетраселенотетрацен)хлорид (II), иодированный *полиацетилен* и политиофентетрафтороборат (III, $m > n$), в-ва на основе металлофталоцианинов и металлобензопорфиринов – соед. соотв. ф-л IV и V и др.



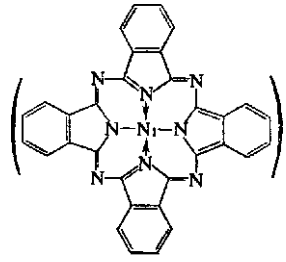
I



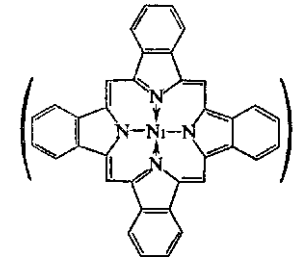
II



III



IV



V

Уд. электрич. проводимость (σ) М.о. при обычной т-ре $10–10^5$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. При понижении т-ры величина σ может достигать 10^5 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, однако при низких т-рах М.о. претерпевают переход металл – диэлектрик. Существуют М.о., у к-рых металлич состояние сохраняется при низких т-рах (ниже 40 К), и М о., способные к переходу в сверхпроводящее состояние. На стабильность металлического состояния существенное влияние оказывают природа гетероатома в циклах, давление, ионизирующее излучение и другие факторы.

Характерная особенность кристаллич. структуры М.о. – наличие регулярных «стопок», слоев, цепочек, состоящих из доноров и акцепторов электронов. В мономерных М.о. расстояния между молекулами в стопках существенно меньше ван-дер-ваальсовых и значительно меньше расстояний между самими стопками. Благодаря особенностям кристаллич. структуры М.о. – квазиодномерные проводники, т.е. для них характерна анизотропия электрич. проводимости, к-рая максимальна вдоль длинной оси кристалла и минимальна в перпендикулярном направлении ($\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ достигает 10^3).

Методы синтеза М.о основаны на частичном восстановлении или окислении акцептора или донора электронов с помощью, напр., Na, I_2, Br_2, AsF_5, используют также электрохим., фотохим., электрофотохим. окисление. М.о. получают в виде монокристаллов, порошков, пленок и др. Возможно использование металлов органических в качестве

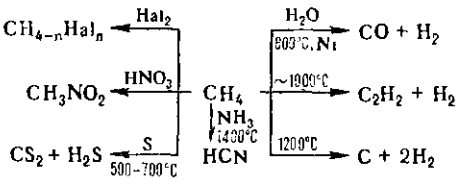
неметаллических проводников, сверхпроводников, электродов в химических источниках тока, для записи и преобразования информации и др.

Лит. Жуховицкий В. Б., Хидекель М. Л., Дюмаев К. М., «Успехи химии», 1985, т. 54, в. 2, с. 239–52 *М. Л. Хидекель*

МЕТАЛЬДЕГИ́Д, см. *Ацетальдегид.*

МЕТА́Н (рудничный, болотный газ) CH_4, мол. м. 16,04; бесцв. газ без запаха; т. пл. −182,48 °С, т. кип. −161,49 °С; d_4^{-164} 0,415; $t_{крит}$ −82,4 °С, $p_{крит}$ 4,6 МПа, $d_{крит}$ 160,4 кг/м³; C_p^0 2,22 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{исп}$ 8,22 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −84,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −882 кДж/моль; S^0_{298} 186,2 Дж/(моль·К); $\Delta G^0_{обр}$ −50,6 кДж/моль. Р-римость в воде (г в 100 мл): 0,005563, 0,003308 и 0,00170 соотв. при 0, 20 и 100 °С; раств. в этаноле, эфире, CCl_4, в углеводородах. Молекула М. имеет тетраэдрич. строение (sp^3-гибридизация углеродного атома).

М.– первый член гомологич. ряда *насыщенных углеводородов*, наиб. устойчив к хим. воздействиям. Подобно др. алканам вступает в р-ции радикального замещения (галогенирования, сульфохлорирования, сульфоокисления, нитрования и др.), но обладает меньшей реакц. способностью. Специфична для М. р-ция с парами воды, к-рая протекает на Ni/Al_2O_3 при 800–900 °С или без катализатора при 1400–1600 °С; образующийся *синтез-газ* м. б. использован для синтеза метанола, углеводородов, уксусной к-ты, ацетальдегида и др. продуктов. Нек-рые характерные для М. р-ции приведены на схеме:



Разрабатываются р-ции окислит. дегидроизомеризации М. в этилен и др. углеводороды, а также прямого окисления М. в метанол и формальдегид на оксидных катализаторах.

М.– основной компонент природного и рудничного газов (до 98%), образуется также в результате анаэробного (метанового) брожения целлюлозы (болотный газ, биогаз). М. составляет основу атмосферы ряда планет–Сатурна, Юпитера и его спутника Титана.

В пром-сти М. выделяют из природного или крекинг-газа низкотемпературной дистилляцией или адсорбцией на цеолитах. М. б. получен также гидрированием CO и CO_2 на катализаторе при 200–300 °С. В лаб. условиях получают сплавлением ацетата Na с NaOH, гидролизом карбида Al или разложением метилмагнийгалогенидов.

В составе природного коксового и биогазов М. используют в качестве топлива. В пром-сти его применяют для получения синтез-газа, водорода, ацетилена, техн. углерода, HCN, метил- и метиленхлоридов, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3NO_2, фреонов.

С воздухом М. образует взрывоопасные смеси, что является осн. причиной взрывов на угольных шахтах. Т. всп. −187,9 °С, т. самовоспл. 537,8 °С, КПВ 5–15%.

М. нетоксичен, ПДК 300 мг/м³.

Лит. Метан, М., 1978, Катализ в C_1-химии, пер. с англ., Л., 1987, «Успехи химии», 1989, т. 58, в. 1. *А. А. Братков*

МЕТАНО́Л, то же, что *метиловый спирт.*

МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА (метилсульфоновая к-та) CH_3SO_3H, мол. м. 96,1; желтая жидкость; т. пл. 20 °С, т. кип. 167–167,5 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{45} 1,4844; n_D^{50} 1,4303; сильная к-та, K (вода, 25 °С) $5{,}45\cdot10^{-2}$. Смешивается с водой, раств. в полярных орг. р-рителях.

По хим. св-вам – типичный представитель алифатич. *сульфокислот*: образует соли, сложные эфиры (мезилаты), хлорангидрид – *метансульфохлорид*. При нагр. Ag-соли М. с метансульфохлоридом при 160 °С или М. с P_2O_5 образуется ангидрид М. $(CH_3SO_2)_2O$. При сплавлении с KOH М. разлагается с выделением H_2 и образованием К-солей угольной и сернистой к-т.

М. присоединяется по кратным связям ацетиленов, алленов и кетенов: $R_2C{=}C{=}O + CH_3SO_3H \rightarrow R_2CHC(O)SO_2CH_3$. Электрохим. фторирование М. приводит к трифторметансульфокислоте.

М. используют в орг. синтезе для снятия бензильной защиты с амидов карбоновых и сульфокислот, напр.: $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)CH_2Ph \rightarrow n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NHCH_3$.

М. получают электрохим. окислением диметилдисульфида CH_3SSCH_3 на Pt-аноде, окислением метантиола или диметилдисульфида (окислители – HNO_3, $KMnO_4$, ДМСО, $K_2Cr_2O_7$ и др.) либо окислением метилтиоцианата HNO_3:

$$CH_3SH + 3(CH_3)_2SO \rightarrow CH_3SO_3H + 3(CH_3)_2S$$

$$CH_3SCN + 13HNO_3 \rightarrow CH_3SO_3H + CO_2 + 14NO_2 + 6H_2O.$$

Используют также восстановление трихлорметансульфокислоты электрохимически или действием амальгамы Na или Zn.

М.– катализатор этерификации, р-ритель при получении надкислот из пер-римых в воде карбоновых к-т, катализатор расщепления сложных эфиров, в пром-сти применяют в качестве катализатора при получении ненасыщ. димеров α-метилстирола.

М. раздражает слизистые оболочки, обжигает кожу.

Лит. Сьютер Ч., Химия органических соединений серы, пер. с англ., ч. 1, М., 1950, с. 114, Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., М., 1970, т. 2, с. 248–49, т. 5, с. 286, Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 22, N. Y., 1983, p. 45 *А. А. Дудинов*

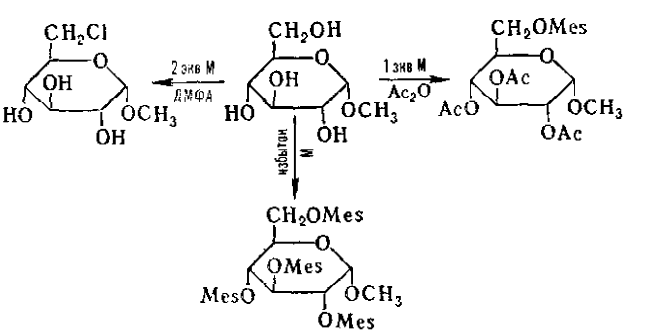
МЕТАНСУЛЬФОХЛОРИ́Д (хлорангидрид метансульфокислоты, мезилхлорид) CH_3SO_2Cl, мол.м. 114,56; желтая жидкость; т.пл. −32 °С, т.кип. 164 °С; d_4^{20} 1,485; n_D^{20} 1,4518. Раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде (медленно гидролизуется). Легко гидролизуется горячей водой. При взаимод. М. с CH_3SO_3Ag при 160 °С образуется ангидрид метансульфокислоты $(CH_3SO_2)_2O$, с сухим ZnF_2 при 160–170 °С – CH_3SO_2F, с спиртовым р-ром NH_3 – метансульфамид, с первичными или вторичными аминами – соответствующие сульфамиды, напр.:

$$CH_3SO_2Cl + 2RNH_2 \rightarrow CH_3SO_2NHR + RNH_3Cl$$

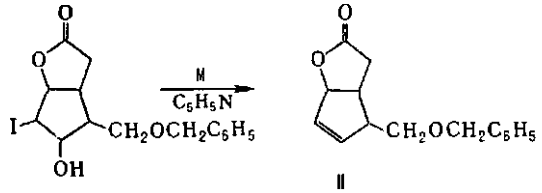
Обработка спиртов М. в пиридине при 0 °С приводит к образованию эфиров метансульфокислоты (мезилатов). Синтез мезилатов, катализируемый третичными аминами, протекает через образование реакционноспособного сульфена:

$$CH_3SO_2Cl \xrightarrow[-HCl]{(C_2H_5)_3N} [CH_2{=}SO_2] \xrightarrow{ROH} CH_3SO_2OR$$

Первичные спиртовые группы реагируют с М. быстрее вторичных, что позволяет широко использовать данную р-цию в химии углеводов и стероидов. Так, метил-α,D-глюкопиранозид с эквимолярным кол-вом М. образует 6-О-мезилпроизводное, с избытком М.– 2,3,4,6-тетрамезильное производное; р-ция метил-α,D-глюкопиранозида с двумя эквивалентами М. в ДМФА приводит к селективному замещению первичной спиртовой группы на атом хлора (Mes = CH_3SO_2):



М. используют в орг. синтезе для элиминирования вицинальных заместителей I и OH; напр., р-ция М. с иодгидроксилактоном (ф-ла I) в сухом пиридине приводит к ненасыщ. лактону (II):



I II

Эта р-ция является ключевой стадией синтеза простагландинов A. При обработке аллиловых спиртов M в присут. LiCl в смеси ДМФА и 2,4,6-коллидина образуются аллилхлориды. В р-циях Фриделя–Крафтса М. дает соответствующие метилсульфоны, напр.:

$$CH_3SO_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3SO_2C_6H_5 + HCl$$

М. используют для защиты групп OH в полипептидах, содержащих остатки гидроксисодержащих аминокислот.

М. получают обработкой техн. CH_3SO_3H тионилхлоридом, а также PCl_5.

М.–лакриматор, раздражает кожу; т.воспл. 110 °C.

Лит. Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., М., 1970–78, т. 2, с. 250–53, т. 5, с. 286–87, т. 7, с. 324–25

А. А. Дудинов

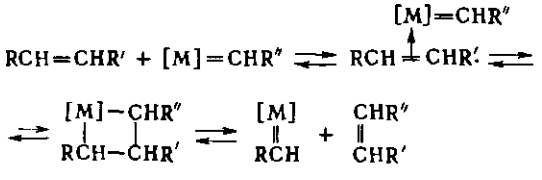
МЕТАТЕ́ЗИС (от греч. metáthesis – перестановка) (диспропорционирование, дисмутация), обмен алкилиденовыми группами между молекулами олефинов в присут. катализатора по схеме:

$$RCH{=}CHR' + R''CH{=}CHR''' \rightleftarrows RCH{=}CHR'' + R'CH{=}CHR'''$$

R, R', R'', R''' – H или орг. радикалы

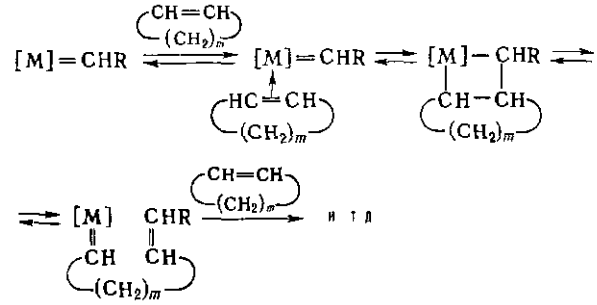
М. ациклич. олефинов – равновесная р-ция, протекающая практически без тепловых эффектов; положение равновесия определяется природой олефина и т-рой р-ции. Катализаторы – соед. Mo, W, Re, реже Nb, Ta и нек-рых др. металлов. Наиб. часто используют: 1) оксиды и карбонилы Mo, W и Re, нанесенные на неорг. носители (MoO_3/Al_2O_3); 2) катализаторы Циглера–Натты, состоящие из соед. тех же металлов (чаще WCl_6) в сочетании с орг. производными Al, Sn, Mg, Si. В присут. катализаторов 1-й группы М. проводят при т-ре от 20 °C (рениевый катализатор) до 400 °C (вольфрамовый катализатор); в присут. катализаторов 2-й группы – при 0–20 °C (равновесие при мол. соотношении олефин : катализатор $\sim 10^4$ достигается за неск. секунд).

Начальные активные центры М. – карбеновые комплексы переходных металлов, возникающие в результате распада орг. производных этих металлов, образующихся при взаимод. компонентов катализатора, или активации олефинов в координац. сфере металла-комплексообразователя (см. *Металлокомплексный катализ*). Механизм М. заключается в координации олефина у карбенового активного комплекса, образовании промежут. металлоциклобутана и распаде его на исходные соед. или продукты р-ции с регенерацией активного центра, напр.:

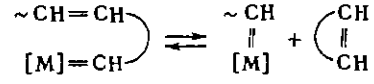


[M] – атом металла с лигандами

М. циклоолефинов протекает с раскрытием цикла и образованием ненасыщ. полимерных продуктов (полиалкениленов). В этом случае обычно используют катализаторы 2-й группы, т-ра р-ции от –70 до 100 °C. Рост цепи происходит по схеме:



Активные центры растущей цепи способны реагировать со связями C=C как мономера, так и полимерной цепи. В последнем случае происходит деструкция полимера и образование циклич. олигомеров:



С уменьшением концентрации мономера и при разбавлении системы инертными орг. р-рителями, в осн. углеводородами, роль процессов деструкции возрастает. По аналогичной схеме катализаторы М. вызывают в разб. р-рах деструкцию полимеров (напр., полибутадиена), к-рые превращаются в смесь низкомол. циклич. и линейных продуктов.

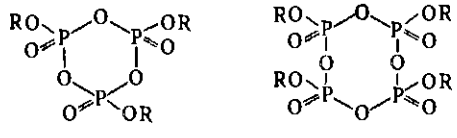
Подобно олефинам в М. могут вступать их функцион. производные, а также ацетилены. В последнем случае реализуется обмен алкилидиновых групп; активные центры – карбиновые комплексы Mo, W и Re.

В пром-сти осуществлены: М. пропилена для получения этилена и 2-бутена, совместный М. диизобутилена с этиленом для получения неогексена, синтез 1,5-гексадиена и 1,9-декадиена совместным М. этилена с 1,5-циклооктадиеном и циклооктеном соотв., а также М. высших олефинов. С использованием М. получены полимеры норборнена (Франция), циклооктена (ФРГ) и дициклопентадиена (США). Объем мирового произ-ва полимеров, полученных М., до неск. сотен тыс. т/год.

Впервые о М. олефинов было сообщено Р. Банксом и Д. Бейли в 1964.

Лит. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Металлоорганический катализ в процессах полимеризации, 2 изд., М., 1985; Ivin K. J., Olefin metathesis, L., 1983; Drăgutan V., Balaban A. T., Dimonie M., Olefin metathesis and ring-opening polymerization of cyclo-olefins, Buc.–Chichester–N. Y., 1985 *К. Л. Маковецкий*

МЕТАФОСФА́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, сложные эфиры метафосфорных к-т (см. *Фосфаты конденсированные*) общей ф-лы $(ROPO_2)_n$, где n – обычно 3 или 4 (ф-лы I и II).



I II

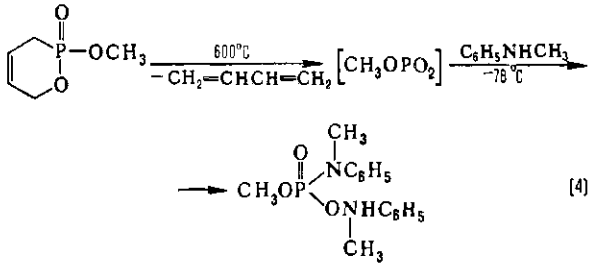
М. о. – нестабильные соед. (низкомол. М. о. – жидкости), в природе не встречаются. Образуются при взаимод. P_4O_{10} с сухим диэтиловым эфиром, этанолом или триалкилфосфатом [напр., р-ция (1)], в р-ции $ArOP(O)Cl_2$ с щавелевой к-той (2), в р-циях алкилирования Ag-солей метафосфорных к-т (3), при пиролизе O-метил-2-бутенилфостона [выделяющийся метилметафосфат легко полимеризуется; он м. б. иден-

тифицирован в виде продукта взаимод с $C_6H_5NHCH_3$, р-ция (4)]

$$(RO)_3PO + P_4O_{10} \rightarrow 6(ROPO_2)_n \quad (1)$$

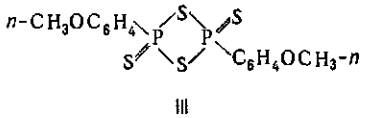
$$n[ArOP(O)Cl_2] + n(COOH)_2 \xrightarrow{75\ 80\,^\circ C} (ArOPO_2)_n + COCl_2 \quad (2)$$

$$(AgPO_3)_n + nC_2H_5I \rightarrow (C_2H_5OPO_2)_n + nAgI \quad (3)$$



[4]

М о не нашли широкого применения в химии фосфорорг соед , близкие к М о по строению соед (напр , т наз реактив Лауссона, ф-ла III) применяют в лаб синтезе для замены фосфорильного О на S и для введения атома S в соед P(III)



III

Лит Рубан А В [и др] «Ж общей химии» 1986, т 56, в 12 с 2791 92
В А Гиляров

МЕТИЛАКРИЛА́Т (метиловый эфир акриловой к-ты) $CH_2{=}CHCOOCH_3$, мол м 86,09, бесцв подвижная жидкость с резким запахом, т пл $< -75\,^\circ C$, т кип 80,5 °C, 28,0 °C/100 мм рт ст , d_4^{20} 0,9535, n_D^{20} 1,4040, η 0,51 10^{-3} Па с (20 °C), C_p^0 2,01 кДж/(кг К), $\Delta H_{пол}$ 78,3–84,5 кДж/моль, хорошо раств в этаноле, эфире, бензоле и др орг р-рителях, р-римость при 20 °C в 100 г воды составляет 6 г, р-римость воды в 100 г М – 1,8 г (20 °C), 2,5 г (25 °C) Образует азеотропные смеси с водой, метанолом, этанолом и изопропанолом, кипящие соотв при 71,0 °C (7,2% H_2O), 62,5 °C (54,0% CH_3OH), 73,5 °C (42,4% C_2H_5OH) и 76,0 °C (46,5% изопропанола)

Хим св-ва М определяются наличием двойной связи, сопряженной с карбонильной группой Легко гидролизуется в кислой и щелочной средах, переэтерифицируется в присут к-т, присоединяет по двойной связи H_2, галогены, галогеноводороды, спирты, амины, тиолы и др , м б диенофилом в диеновом синтезе, легко полимеризуется и сополимеризуется под действием своб радикалов

Осн пром способ произ ва М – прямая этерификация метанолом (кат – H_2SO_4, ароматич сульфокислоты, сульфокатиониты) акриловой к-ты, получаемой окислением пропилена М получают также гидролизом акрилонитрила или этиленциангидрина разб H_2SO_4 до акриловой к-ты с послед этерификацией метанолом, карбонилированием ацетилена в присут метанола $HC{\equiv}CH + CH_3OH + CO \rightarrow M$, взаимод β-пропиолактона с CH_3OH Перспективен метод произ-ва М из акролеина и CH_3OH в газовой фазе (кат – оксиды металлов, 200–400 °C)

$$CH_2{=}CHCHO + CH_3OH + O_2 \rightarrow M$$

В лаб условиях М получают дегидрогалогенированием β-хлорпропионата, дегалогенированием α,β-дигалогенпропионатов, пиролизом α-ацетокси- или α-метоксипропионатов

Содержание осн в-ва в товарном продукте должно составлять не менее 99,5% Для предотвращения полимеризации при синтезе и хранении М ингибируют гидрохиноном, его монометиловым эфиром, солями Cu, β-нафтолом или др Перед полимеризацией их удаляют промывкой М щелочью, обработкой ионообменной смолой или мол ситами

Анализ М двойную связь определяют методом броматометрии, сложноэфирную группу – щелочным омылением

Применяют М гл обр для произ-ва полиметилакрилата (см *Полиакрилаты*), *полиакрилонитрильных волокон*, а также эфиров акриловой к-ты с высшими спиртами, аминоспиртами, гликолями

Т самовоспл 465 °C, т всп – 15 °C, КПВ 2–13% М обладает общетоксич действием, раздражает слизистые оболочки, при длит контакте вызывает дерматиты, ПДК 20 мг/м^3, в воздухе населенных мест 0,01 мг/м^3

Лит Методы анализа акрилатов и метакрилатов М , 1972, Тупицына А А Сивенков Е А Получение алкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот методом этерификации и переэтерификации М , 1978, Ингибирование полимеризации акриловых мономеров Сост Р А Барабашина [и др], М 1981
В А Фомин

МЕТИЛА́ЛЬ, см *Ацетали и кетали*

МЕТИЛАМИ́НЫ, моно-, ди- и триметиламины общей ф-лы $(CH_3)_xNH_{3-x}$, где соотв $x = 1,2$ и 3 Бесцв газы (см табл) с резким аммиачным запахом, при большом разведении триметиламин имеет селедочный запах Хорошо раств в воде, этаноле и др орг р-рителях

Производные М содержатся в листьях кустарника кока, несозревших плодах снотворного мака и др растениях, в тканях животных Запах селедочного рассола обусловлен присутствием триметиламина, к-рый образуется при разложении холина и бетаинов бактериями

М – сильные основания С минер к-тами образуют кристаллич соли, напр гидрохлориды моно-, ди- и триметиламинов (т пл 225–226, 171 и 277 °C соотв), гидробромиды (т пл 250–251, 133,5 и 244 °C) При взаимод с карбоновыми к-тами (при повышенных т-рах), их ангидридами, хлорангидридами, эфирами моно- и диметиламины превращаются соотв в N-метил- и N, N-диметиламиды к-т Монометиламин алкилируется спиртами и алкилгалогенидами с образованием вторичных и третичных алкиламинов, диметиламин – N,N-диметилалкиламинов, триметиламин – четвертичных аммониевых солей (из алкилгалогенидов) Моно- и диметиламины, реагируя с этиленоксидом, превращаются в N-метилэтаноламин или N-метилдиэтаноламин и N,N-диметилэтаноламин соотв , при обработке фосгеном – соотв в метилизоцианат и тетраметилмочевину, при действии CS_2 в присут р-ра NaOH – в Na-соли соотв метил- и диметилдитиокарбаминовых к-т, прн этом из монометиламина в присут соли тяжелого металла образуется метилизотиоциа-

СВОЙСТВА МЕТИЛАМИНОВ

Показатель	Монометиламин CH_3NH_2	Диметиламин $(CH_3)_2NH$	Триметиламин $(CH_3)_3N$
Мол масса	31 06	45 08	59 11
Т пл °C	– 93 5	– 92 2	– 117 1
Т кип °C	– 6 32	6 88	2 87
d_4^{20}	0 6628	0 654	0 632
n_D^{20}	1 351	1 347	1 3449
$t_{крит}$ °C	156 9	164 5	160 1
$p_{крит}$ МПа	7 22	5 14	3 94
$\Delta H_{исп}^0$ кДж/моль	0 006	0 0059	0 007
K_b (25 °C)	4 25 10^{-4}	5 99 10^{-4}	0 631 10^{-4}
Р римость в воде г/100 г	108 (25 °C)	163 (40 °C)	89 (30 °C)
pH 0 1 н водного р ра	11 2	11 5	11 2

нат (метилгорчичное масло) При взаимод с γ-бутиролактоном монометиламин дает N-метилпирролидон, с хлороформом в присут щелочи – метилизонитрил, с HNO_2 – метанол и N_2 (количественно)

Диметиламин вступает в р-цию Манниха, при обработке HNO_2 превращается в N-нитрозодиметиламин Из триметиламина действием H_2O_2 или др окислителями получают N-оксид (т пл 208 °C), при обработке галогенами – комплексные соли, напр $[(CH_3)_3NBr]Br^-$, при действии этилен-

оксида на гидрохлорид триметиламина образуется холинхлорид $[(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2OH]\,Cl^-$.

В пром-сти смесь М. получают парофазным каталитич. аминированием метанола при 350–450 °С и 0,6–5,0 МПа, молярном соотношении $NH_3:CH_3OH = 1,5–6$ (дегидратирующий кат.– Al_2O_3, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или др.). Конверсия метанола практически 100%; выход М. 93–98 мол.%. Состав смеси М. регулируют кол-вом NH_3, т-рой процесса и направлением в рецикл одного или двух М. Образующуюся смесь М., H_2O, NH_3 и остатков метанола разделяют ректификацией под давлением 0,4–1,8 МПа, получая М. с содержанием основного в-ва не менее 99,2%. М. выпускаются в сжиженном состоянии или в виде 25%-ных водных р-ров.

Препаративно М. синтезируют методами, общими для получения алифатич. аминов, а также нагреванием CH_2O с NH_4Cl, гидрированием синильной к-ты, аммонолизом диметилового эфира *или* восстановит. аминированием CO при 300–420 °С и 7–30 МПа (кат.– Zn/Al_2O_3, $Cu–Zn/Cr_2O_3$):

$$CO + H_2 + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH + (CH_3)_3N$$

Монометиламин без примесей ди- и триметиламинов получают по р-циям Габриеля и Гофмана; диметиламин – взаимод. конц. р-ра щелочи с *п*-нитрозодиметиланилином, триметиламин – термич. разложением четвертичных аммониевых солей.

Анализируют М. методами ГЖХ и титрованием к-тами их водных р-ров. В воздухе определяют методами ГЖХ или колориметрически в присут. 2,4-динитрохлорбензола (моно- и диметиламин) и *о*-нитрофенола (триметиламин).

Метил- и диметиламины применяют в произ-ве инсектицидов (севин, шрадан и др.), р-рителей (напр., N-метилпирролидон, ДМФА, диметилацетамид), лек. в-в (кокаин, промедол, теофиллин, кофеин и др.), ПАВ. Метиламин используют также для получения стерилизаторов почвы (напр., N-метилдитиокарбамата Na), ВВ (тетрила и др.), красителей, фотоматериалов (метол), диметиламин – в произ-ве ракетного топлива (N,N-диметилгидразина), ускорителей вулканизации и фунгицидов (диметилдитиокарбамат Zn, тетраметилтиурамдисульфид), ингибиторов коррозии, бактерицидов, присадок к смазочным маслам, для обработки шкур в кожевенной пром-сти; триметиламин – в произ-ве холинхлорида, холина, четвертичных аммониевых солей, ионообменных смол, лек. в-в.

М. пожаро- и взрывоопасны: т. самовоспл. 430, 402 и 190 °С, КПВ 4,9–20,8, 2,8–14,4 и 2,0–11,6% соотв. для моно-, ди- и триметиламинов. В больших концентрациях оказывают вредное воздействие на нервную систему, печень, почки; раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхат. путей; ПДК 1 мг/м^3 (моно- и диметиламины), 5 мг/м^3 (триметиламин).

Лит. Якушкин М. И., Котов В. И., в кн. Справочник нефтехимика, т. 2, Л., 1978, с. 290–94, Gallant R. W., «Hydrocarbon Processing», 1973, v. 52, № 11, p. 150, Encyclopedia of chemical processing and design, ed. by J. J. McKetta, v. 3, N. Y., 1977, p. 149, Deraulla H. J. [u. a.], «Chem. Techn.», 1977, Bd 29, № 3, S. 145–48, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N. Y., 1978, p. 272–83. *М. И. Якушкин*

МЕТИЛАЦЕТА́Т (метиловый эфир уксусной к-ты) CH_3COOCH_3, мол.м. 74,08, бесцв. прозрачная жидкость с фруктовым запахом; т.заст. –98,1 °С, т.кип. 57 °С, d_4^{20} 0,9330; n_D^{20} 1,3619; η 0,362 мПа·с (25 °С); C_p 156,19 Дж/(моль·К) (18–42 °С), 115,5 Дж/(моль·К) (137 °С); $t_{крит}$ 233,70 °С, $p_{крит}$ 4,63 МПа; μ $6,01 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол); ε 7,3 (20 °С); смешивается с орг. р-рителями во всех соотношениях; р-римость в воде 31,9%. Образует азеотропную смесь с водой (т.кип. 56,4 °С; 96,7% М.) и аддукты: М.·$SbCl_5$, М.·$HSbCl_6$ и М.·BF_3, плавящиеся при т-рах соотв. 87–88, 81–82 и 65,5 °С.

По хим. св-вам М. – типичный *эфир сложный* алифатич. монокарбоновой к-ты. Получают его этерификацией уксусной к-ты метанолом в присут. H_2SO_4 (или $FeCl_3$, $AlCl_3$), из уксусного ангидрида и метанола, при пиролизе древесины. Применяют гл. обр. как р-ритель в произ-ве лакокрасочных материалов, клеев, эфиров целлюлозы, поливинилацетата, полиметилметакрилата, растит. и животных жиров, мн. синтетич. смол и др., как экстрагент в аналит. химии и компонент многих пром. р-рителей, для отделения LiCl от др. хлоридов щелочных металлов, как ароматизирующее в-во для пищ. продуктов.

Т.всп. –9,4 °С, КПВ 3,15–15,6%. Раздражает слизистые оболочки глаз и дыхат. путей; ПДК 100 мг/м^3.

Лит. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y., 1978, p. 142–43. *Р. Я. Попова*

МЕТИЛАЦЕТИЛЕ́Н (пропин, аллилен) $CH_3C{\equiv}CH$, мол. м. 40,06; бесцв. газ с неприятным запахом; т.пл. –102,7 °С, т.кип. –23,21 °С; d_4^{-40} 0,6925; n_D^{-40} 1,3863; $p_{крит}$ 5,628 МПа, $t_{крит}$ 129,24 °С, $d_{крит}$ 0,2443; C_p^0 1,517 кДж/(кг·К) при 25 °С; $\Delta H_{обр}^0$ –185,44 кДж/моль, $\Delta H_{сгор}^0$ –1849,6 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 555,2 кДж/кг при –23,21 °С; S_{298}^0 248,11 Дж/(моль·К); давление пара (МПа): 0,254 при 0 °С, 1,128 при 50 °С и 3,328 при 100 °С; хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде. Образует азеотропные смеси с аммиаком (25% по массе М., т.кип. –35 °С), пропаном (11,7% по объему, –42 °С).

По хим. св-вам М. – типичный представитель ацетиленовых углеводородов (см. *Ацетилен*). Легко вступает в р-ции электроф., нуклеоф. и радикального присоединения по тройной связи, напр. при взаимод. с метанолом образует метилизопропениловый эфир. Гидратируется в разб. H_2SO_4 в ацетон (кат.– $HgSO_4$), С HCN (кат.– ZnO на кизельгуре, 425 °С) дает метакрилонитрил. При пропускании М. через аммиачные р-ры солей Cu(I) или Ag(I), щелочные р-ры солей Hg образует метилацетилениды металлов. Взаимод. с реактивами Гриньяра приводит к магнийорг. соединениям. При нагревании в присут. силикатов и др. катализаторов изомеризуется в аллен, при действии H_2SO_4 циклизуется в мезитилен. Полимеризуется при УФ облучении.

Получают М. гидратацией карбида Mg: $Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow CH_3C{\equiv}CH + 2Mg(OH)_2$; как побочный продукт при произ-ве ацетилена из нефти и предельных углеводородов; алкилированием металлич. производных ацетилена; отщеплением HHal от 1,1- или 1,2-дигалогенпропанов при действии щелочей и др. М. – компонент газов, применяемых при резке, сварке, пайке металлов. Он легко воспламеняется, взрывоопасен, КПВ 1,7–12%. При ингаляции умеренно токсичен, вызывает судороги.

Лит. Химия ацетиленовых соединений, пер. с англ., М., 1973; Encyclopedie des Gaz, Amst., 1976, Daubert T. E., Danner R. P., Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation, N. Y., 1989. *Ф. Е. Куперман*

***п*-МЕТИЛАЦЕТОФЕНО́Н** *п*-$CH_3C_6H_4COCH_3$, мол. м. 134,18; бесцв. жидкость с сильным цветочно-фруктовым запахом (в разб. р-ре – запах черемухи); т.пл. 28 °С, т.кип. 227 °С; d_4^{20} 1,0051; n_D^{20} 1,5335; давление пара (20 °С) 12,1 Па; не раств. в воде, очень плохо раств. в минер. маслах и глицерине, раств. в этаноле, пропиленгликоле и эфирных маслах. По хим. св-вам подобен *ацетофенону*. Содержится в нек-рых эфирных маслах. Получается ацетилированием толуола уксусным ангидридом в присут. $AlCl_3$. Применяют как душистое в-во и фиксатор запаха при составлении отдушек с цветочным запахом для мыла, реже – в парфюм. композициях. *Л. А. Хейфиц*

МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНА́Т (метиловый эфир бензолсульфокислоты) $C_6H_5SO_2OCH_3$, мол.м. 172,20; вязкая жидкость; т.кип. 278–280 °С, 154 °С/20 мм рт.ст.; d_4^{17} 1,2730; n_D^{20} 1,5151; р-римость в 100 г воды 0,312 г (25 °С), раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне.

М. гидролизуется в воде при повышенной т-ре до бензолсульфокислоты и CH_3OH, в соляной к-те образуется также CH_3Cl. Со спиртовым р-ром NH_3 образует аммониевую соль бензолсульфокислоты, бензолсульфамид и метиламин, с фенолятами щелочных металлов в воде или орг. р-рителе – анизол $C_6H_5OCH_3$, дает аддукт 1:1 с гексаметилентетрамином (т.пл. 149 °С); последняя р-ция используется для идентификации М.

В пром-сти М. получают взаимод. бензолсульфохлорида с CH_3OH в присут. соды; выход 85–90%. Лаб. способы:

взаимод. Na-соли бензолсульфокислоты с $(CH_3)_2SO_4$ при 150–160 °С; р-ция бензола с метиловым эфиром хлорсульфоновой к-ты.

М.– метилирующий агент (он менее токсичен, чем диметилсульфат); применяется в произ-ве лек. в-в, 2,5-диметоксианилина, 3-амино-5-метокситолуола, кубовых красителей. *Н Б. Картова.*

МЕТИ́Л-*трет*-БУТИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р (2-метил-2-метоксипропан) $(CH_3)_3COCH_3$, мол. м. 88,1; бесцв. жидкость с эфирным запахом; т. пл. −108,6 °С, т. кип. 55,2 °С; d_4^{20} 0,7405; n_D^{20} 1,3690; $p_{крит}$ 3,43 МПа, $t_{крит}$ 497,1 °С; C_p^0 2,135 кДж/(кг·К); $\Delta H_{обр}^0$ −3325 кДж/кг (для газа) и −3667 кДж/кг (для жидкости), $\Delta H_{сгор}$ −38071,8 кДж/кг, $\Delta H_{исп}^0$ 322,5 кДж/кг; η 351 мПа·с (20 °С); кинематич. вязкость (20 °С) 0,471 мм^2/с; γ 19,4 мН/м; ε 4,5, раств. в этаноле, диэтиловом эфире, плохо – в воде (4,6% при 20 °С); образует азеотропные смеси с водой (96% М., т. кип. 52,6 °С), метанолом (85%, 51,6 °С). При нагр. выше 460 °С, а также при нагр. с катализаторами разлагается на метанол и изобутилен. Пероксидных соед. не образует. В пром-сти М. получают взаимод. изобутилена с метанолом на кислотных катализаторах (обычно катионитах) при давлении 1–2 МПа и т-рах ниже 100 °С.

Использование М. как компонента бензинов (октановое число смешения 117, по исследовательскому методу 115–135) позволяет получить высокооктановое топливо и значительно уменьшить использование антидетонатора – тетраэтилсвинца.

Т. всп. −27 °С, т. самовоспл. 443 °С, КПВ 1,4–10% по массе. По токсичности аналогичен неэтилированному бензину; ПДК в воздухе рабочей зоны 100 мг/м^3, в атмосфере населенных пунктов 0,1 мг/м^3.

Мировое производство М. 3,4 млн.т/год (1987).

Лит. Стряхилева М. Н. [и др.], Производство метил-трет-алкиловых эфиров – высокооктановых компонентов бензинов, М., 1988 (ЦНИИТЭНефтехим, Сер. Нефтехимия и сланцепереработка, в. 8) *Д. Н. Чаплин*

МЕТИЛВИНИЛКЕТО́Н (3-бутен-2-он) $CH_3COCH{=}CH_2$, мол.м. 70,09; бесцв. жидкость с раздражающим запахом; т.кип. 81,4 °С; d_4^{20} 0,8636; n_D^{20} 1,4084; раств. в воде, этаноле, ацетоне, CH_3COOH; образует азеотропную смесь с водой (т.кип. 75 °С, 88% М.) и тройную азеотропную смесь с водой и ацетоном (т.кип. 73–74 °С). М. присоединяет по двойной связи галогеноводороды, спирты, тиолы, малоновый, ацетоуксусный, цианоуксусный эфиры, напр.:

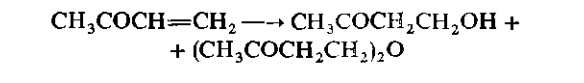
$$CH_3COCH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3COCH_2CH_2Cl$$

$$CH_3COCH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2(COOC_2H_5)_2} \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$$

Присоединяет Cl_2 в водной среде с образованием $CH_3COCHClCH_2OH$ и $CH_3COCHClCH_2Cl$. Реагирует с разб. H_2SO_4 при комнатной т-ре:

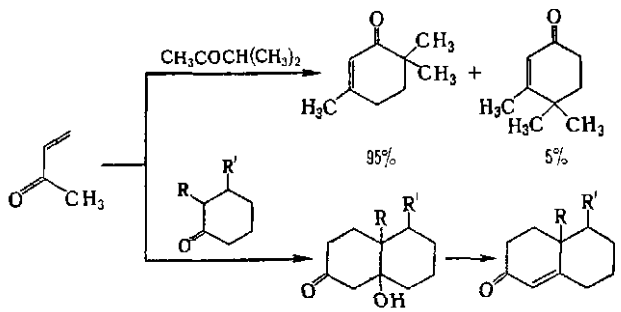
$$CH_3COCH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2OH + (CH_3COCH_2CH_2)_2O$$

При нагревании в присут. $HgSO_4$ образует диацетил. Реагирует с $BrCH(COOC_2H_5)_2$ в условиях межфазного катализа:



С ArN_2Cl в присут. $CuCl_2$ образует 4-арил-3-хлор-2-бутаноны, с нитроалканами – 4-нитрокетоны $RCH(NO_2)_2COCH_3$.

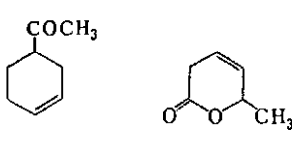
В присут. оснований М. конденсируется с кетонами, напр.:



Присоединяет по группе C=O ацетилен (главная стадия в промышленном синтезе витамина А), C_6H_5MgBr и др., напр.:

$$CH_3COCH{=}CH_2 + HC{\equiv}CH \xrightarrow{Na,\ жидкий\ NH_3} \rightarrow HC{\equiv}CC(OH)(CH_3)CH{=}CH_2$$

Вступает при 100 °С в диеновый синтез с бутадиеном, образуя соед. ф-лы I; с кетеном при 70–75 °С дает соед. II. При хранении М. полимеризуется; в присут. инициаторов сополимеризуется с бутадиеном, изопреном, винилацетатом и др.



I II

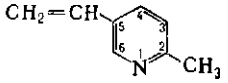
В пром-сти М. получают гидратацией винилацетилена и конденсацией ацетона с формальдегидом. Он м. б. также получен окислением 1-бутена или метилвинилкарбинола, дегидрохлорированием 3-хлор-2-бутанона, перегонкой 4-гидрокси-2-бутанона в присут. глинозема, действием тетраметилолова на хлорангидрид акриловой к-ты в гексаметаполе и др.

М. используют для модификации полимеров и получения сополимеров. Полимеры М – прозрачные эластичные массы.

М. обладает бактерицидным и фунгицидным действием, раздражает кожу. Т.всп. 0,7 °С; ПДК 0,1 г/м^3.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 616–19, 623, 635; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 14, Weinheim, 1977, S. 207–08 *Л. А. Яновская*

2-МЕТИ́Л-5-ВИНИЛПИРИДИ́Н (МВП), мол.м. 119,17; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. −12,36 °С, т.кип. 187 °С/155 мм рт.ст., выше 163 °С кипит с разложением и полимеризацией; плохо раств. в воде, хорошо – в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе; с водой образует азеотропную смесь (т. кип. 99,0 °С, 6,4% МВП). В кислой среде димеризуется в смесь пиридилтетрагидрохинолинов и изохинолинов. Присоединяет по двойной связи винильной группы алкилгалогениды, галогены и др. В присут. Na или NaH в среде ДМСО взаимод. с ароматич. аминами и индолами, образуя N-2-(6-метил-3-пиридил)этилпроизводные (р-ция используется для синтеза противогистаминного препарата димебона). О др. св-вах МВП см. в ст. *Винилпиридины.*



В пром-сти МВП получают обычно дегидрированием 2-метил-5-этилпиридина в смеси с водяным паром (соотношение МВП : водяной пар от 1 : 12 до 1 : 20) в присут. железооксидного кат. при 575–600 °С, побочные продукты – 3-винилпиридин, 2,5-лутидин, пиколины, пиридин. Выход

МВП 70–75%. Лаб. синтез: нагревание 5-(1-гидроксиэтил)-2-метилпиридина с $KHSO_4$ при 230 °С или с $Ca(HSO_4)_2$ при 450 °С.

МВП – сополимер при получении винилпиридиновых каучуков, промежут. продукт при синтезе лек. препарата димебона. Вдыхание паров МВП вызывает головные боли, нарушение сна и биохим. показателей крови, попадание на кожу – дерматит. $ЛД_{50}$ 1,5 г/кг (крысы, внутрибрюшинно), ПДК 2 мг/м³.

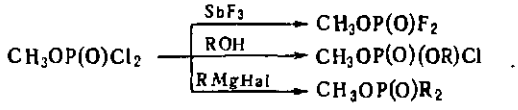
Мировое произ-во МВП ок. 100 тыс. т/год.

Лит. Фарберов М. И., «Ж. прикл. химии», 1961, т. 34, в. 3, с. 632–40; Котельников Г. Р. [и др.], в сб. Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков, в. 4, М., 1981, с. 103–06; Бова Л. М., «Хим. пром-сть за рубежом», 1983, № 9(249), с. 1–15.

П. Б. Терентьев

МЕТИЛДИХЛОРФОСФА́Т (метиловый эфир дихлорангидрида фосфорной к-ты) $CH_3OP(O)Cl_2$, мол.м. 148,91; бесцв. жидкость с резким запахом; т.кип. 52 °С/14 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,4878; n_D^{20} 1,4344; раств. в инертных орг. р-рителях. Молекула имеет форму искаженного тетраэдра. Длины связей P=O, P—Cl, C—O и C—H соотв. 0,1456, 0,1992, 0,1431 и 0,1092 нм. Углы ClPCl, ClPO, POC и OCH соотв. 103,6, 102,8, 117,8 и 112,2°.

М. дымит во влажном воздухе, бурно реагирует с водой (образуются преим. полифосфаты), к-тами и щелочами; метилирует третичные амины. При 140–150 °С медленно разлагается с образованием CH_3Cl, полифосфатов и продуктов диспропорционирования. М. – типичный представитель *галогенфосфатов*; для него наиб. характерны р-ции замещения атомов Cl, напр.:



Обычно М. получают взаимод. $POCl_3$ с CH_3OH в среде инертного р-рителя. При этом образующийся HCl отдувают инертным газом, а М. выделяют перегонкой при пониженном давлении. Выход ок. 100%. Др. способы получения: действие Cl_2 на $(CH_3O)_2PCl$; р-ция метоксисиланов с $POCl_3$; окисление CH_3OPCl_2.

М. – промежут. продукт в пром. синтезе разл. фосфатов.

Лит. см. при ст. *Метилдихлорфосфонит*

Г. И. Дрозд

МЕТИЛДИХЛОРФОСФИ́Н CH_3PCl_2, мол.м. 116,86; бесцв. дымящая на воздухе жидкость с резким неприятным запахом; т. пл. –60 °С, т. кип. 81–82 °С; d_4^{20} 1,3040; n_D^{20} 1,4960. Раств. в орг. р-рителях, гидролизуется водой. По хим. св-вам – типичный представитель *галогенфосфинов*. При высокой т-ре разлагается:

$$CH_3PCl_2 \xrightarrow{1000\,^\circ C} CH_2{=}PCl \xrightarrow{1000\,^\circ C} HC{\equiv}P$$

При действии избытка Cl_2 образует трихлорметилтетрахлорфосфоран CCl_3PCl_4.

В пром-сти М. получают алкилированием белого или красного Р метилхлоридом в присут. катализатора (обычно порошкообразная Cu или ее соли) при 300–350 °С, прямым фосфорилированием CH_4 под действием PCl_3 при 600 °С с послед. удалением избытка PCl_3 обработкой реакц. смеси фенолом. В лаборатории М. синтезируют взаимод. PCl_3, CH_3Cl и $AlCl_3$ (*Клея – Киннера – Перрена реакция*) с послед. восстановлением образовавшегося комплекса электрохимически, *алюминием или цинком*: $PCl_3 + CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow [CH_3PCl_3][Al_2Cl_7] \rightarrow CH_3PCl_2$. М. получают также восстановлением $CH_3P(X)Cl_2$ алюминием или Zn (X = O) или R_3P (X = S), алкилированием PCl_3 тетраметилсвинцом. М. применяют для получения эфиров, амидов метилфосфонистой к-ты и др. фосфорорг. соединений. М. токсичен, раздражает кожу и слизистые оболочки.

Лит. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 12, Stuttg.–N. Y., 1963, Bd E 1, E 2, N. Y., 1982; Kosolapoff G. M., Maier L., Organic phosphorus compounds, v. 4–5, N. Y., 1972.

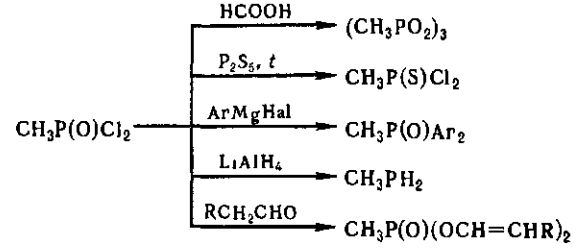
Н. В. Лукашев

МЕТИЛДИХЛОРФОСФИ́Т (метоксидихлорфосфин, хлорангидрид Меншуткина) CH_3OPCl_2, мол. м. 132,87; бесцв. подвижная жидкость с резким неприятным запахом; т.пл. –91 °С, т.кип. 93 °С; d_4^{20} 1,3980; n_D^{20} 1,4773; раств. в орг. р-рителях, не содержащих OH, SH, NH и др. реакционноспособных групп. По хим. св-вам – типичный представитель алкилдихлорфосфитов (см. *Галогенфосфиты*). На воздухе дымит; с водой, к-тами, щелочами, окислителями бурно (иногда со взрывом) реагирует. При хранении медленно диспропорционирует на $(CH_3O)_2PCl$ и PCl_3, а в результате поликонденсации образует $(OPCl)_n$ и CH_3Cl. М. обычно получают взаимод. CH_3OH и PCl_3 при охлаждении (от –10 до 0 °С) с послед. перегонкой. Применяют для получения разл. фосфорорг. соединений. Хранят в емкостях из коррозионностойких материалов в инертной атмосфере.

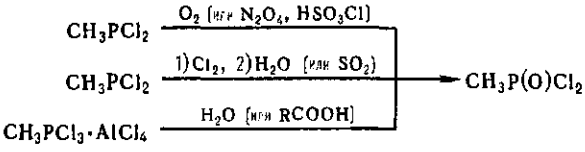
П. В. Лукашев

МЕТИЛДИХЛОРФОСФОНА́Т (дихлорангидрид метилфосфоновой к-ты) $CH_3P(O)Cl_2$, мол.м. 132,9; кристаллы с резким запахом; т.пл. 32–33 °С, т.кип. 162 °С; раств. в эфире, бензоле и хлорированных углеводородах. Молекула имеет форму искаженного тетраэдра. Длины связей P—C, P=O, P—Cl соотв. 0,180, 0,1448, 0,2032 нм. Углы OPCl, OPC и ClPCl соотв. 114,5, 117,0 и 101,8°.

М. дымит во влажном воздухе, бурно реагирует с водой, к-тами и щелочами. При соотношении вода : М., равном 1 : 1, в мягких условиях гидролизуется до $(CH_3PO_2)_3$, в избытке воды – до $CH_3P(O)(OH)_2$. М. – один из наиб. реакционноспособных галогенфосфатов; для него характерны р-ции замещения и восстановления, напр.:



М. обычно получают из CH_3PCl_2, а также из комплекса $CH_3PCl_3 \cdot AlCl_4$ (*Клея – Киннера – Перрена реакция*):



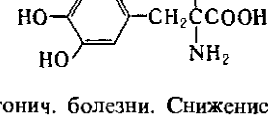
С удовлетворит. выходами М. может быть также получен при взаимод. $CH_3P(O)(NR_2)_2$ с HCl, а также метилфосфоновой к-ты или ее эфиров с PCl_5 или $COCl_2$.

М. – промежут. продукт в синтезе экстрагентов, компонентов моющих ср-в и др.

Лит. Нифантьев Э. Е., Химия фосфорорганических соединений, М., 1971, с. 248–56; Пурдела Д., Вылчану Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 371–80; Weissermel K. [u a.], «Angew. Chem.», 1981, Jahrg. 93, H. 3, S. 256–66.

Г. И. Дрозд

МЕТИЛДО́ФА [2-метил-3-(3,4-дигидроксифенил)-L-аланин; допегит; альдомет], мол.м. 211,22; бесцв. или желтоватые кристаллы; слабо раств. в воде и этаноле, не раств. в эфире и $CHCl_3$. Получают из (*м*-метокси-*п*-гидроксифенил)ацетона через соответствующий аминонитрил с послед. разделением антиподов и гидролизом.



Применяют для лечения гипертонич. болезни. Снижение артериального давления сопровождается уменьшением сердечного выброса и сопротивления периферич. сосудов. Действие М. основано на способности проникать через гемато-

энцефалич. барьер и накапливаться в адренергич. нервах мозга, где метаболизируется сначала в α-метилдофамин, а затем в α-метилнорадреналин. Последний, подобно *клофелину*, возбуждая α_2-адренорецепторы, угнетает вазомоторные центры. Оказывает седативное действие. Побочные явления (ортостатич. гипотония, диспепсич. расстройства) наблюдаются редко.

Лит Харкевич Д А, Фармакология, М, 1980, с 234, Машковский М Д, Лекарственные средства, 9 изд, ч I, М, 1984, с 441

Р А Альтшулер

МЕТИЛЕ́НОВЫЙ ГОЛУБО́Й (метиленовый синий, метиленовая синь), темно-зеленые кристаллы с бронзовым блеском; раств. в воде, этаноле, не раств. в эфире, бензоле, $CHCl_3$. Получают окислением смеси *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NH_2$ с $Na_2S_2O_3$, окислением смеси образующегося продукта с $C_6H_5N(CH_3)_2$ (окислитель – $Na_2Cr_2O_7$ в разб. H_2SO_4) с послед. циклизацией действием $CuSO_4$ и обработкой HCl. Окислит.-восстановит. индикатор (восстановленная форма бесцветна, окислит.-восстановит. потенциал при pH 7 + 0,011 В, при pH 0 + 0,53 В); металлохромный индикатор для определения Mg, Ca, Cd, Co, Ni, Zn при pH 10. Реагент для спектрофотометрич. определения бора в р-ре 1,2-дихлорэтана при 645 нм (ниж. граница определяемых содержаний 0,01 мкг); фотометрич. определения водорода, кислорода, перхлоратов и роданидов; экстракционно-фотометрич. определения Ti(IV) в р-ре $CHCl_3$ в присут. динитропирокатехина ($\lambda_{макс}$ ассоциата 655 нм, $\varepsilon_{макс}$ $1,52 \cdot 10^5$).

М. г. – тиазиновый краситель, относится к классу основных красителей. Обладает низкой светопрочностью. Применяют для окрашивания бумаги, изготовления цветных карандашей, полиграфич. красок (в последнем случае обычно в виде гидрата двойной соли с $ZnCl_2$), фаналевых лаков, для окрашивания препаратов в микробиологии, а также как наружный и внутр. антисептик и антидот при отравлении цианидами, CO и H_2S.

Лит Назаренко В А [и др], «Ж аналит химии», 1982, т 37, в 2, с 252–56 См также лит при ст *Индикаторы*

Т В Чернышова

МЕТИЛЕНХЛОРИ́Д (дихлорметан, хлористый метилен, хладон 30; фреон 30) CH_2Cl_2, мол.м. 84,93; бесцв. жидкость со сладковатым запахом; т.пл. −96,7 °С, т.кип. 40,1 °С; d_4^{20} 1,336; n_D^{20} 1,4244; C_p^0 1,213 кДж/(кг·К); длина связи С—Н 0,1068 нм, связи С—Cl 0,1772 нм, углы HCH 112°, ClCCl 111,8°; μ для пара $5,41 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; энергия связи С—Н 407,52 кДж/моль, С—Cl 330,12 кДж/моль; $\Delta H^0_{исп}$ 336,4 кДж/кг (20 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ −446,85 кДж/моль (для жидкости), $\Delta H^0_{обр}$ −87,86 кДж/моль; S^0_{298} 270,13 Дж/(моль·К), η 0,435 мПа·с, γ 28,12 мН/м (20 °С), ε 9,08 (для пара – 1,0065), ρ $0,23 \cdot 10^9$ Ом·м; теплопроводность 0,1523 Вт/(м·К); давление пара 52,39 кПа (20 °С), $t_{крит}$ 245 °С, $p_{крит}$ 6,17 МПа, $d_{крит}$ 472 г/см³. Хорошо раств. в орг р-рителях, плохо – в воде (2% при 20 °С); образует азеотропную смесь с водой (т.кип. 38,1 °С, 98,5% М).

М реагирует с хлором с образованием $CHCl_3$ и CCl_4. С иодом при 200 °С дает CH_2I_2, с бромом при 25–30 °С в присут. Al – бромхлорметан. При нагр с водой гидролизуется до CH_2O и HCl. В присут металлов VIII гр. (Pd, Pt, Ni) гидрируется до метилхлорида и метана. При нагр. со спиртовым р-ром NH_3 до 100–125 °С образует *гексаметилентетрамин*. Р-ция с водным р-ром NH_3 при 200 °С приводит к метиламину, муравьиной к-те и HCl.

С ароматич. соед. в присут $AlCl_3$ М вступает в р-цию Фриделя – Крафтса, напр. с бензолом образует дифенилметан. В газовой фазе реагирует при 270 °С с NO_2 по схеме: $CH_2Cl_2 + NO_2 \rightarrow CO + NO + 2HCl$. М получают совместно с хлороформом хлорированием метана в паровой фазе при 510–520 °С и соотношении метан : хлор, равном 5 : 1. Непрореагировавший метан и образовавшийся метилхлорид после отмывки HCl, осушки, нейтрализации и компримирования реакционного газа возвращаются в реактор. М., выделяемый ректификацией, имеет чистоту не менее 99,7%. М. получают также жидкофазным хлорированием метилхлорида при 80–90 °С в присут. N,N′-азо-*бис*-изобутиронитрила.

М. используют для обработки фото- и киноплеок, как р-ритель для снятия красок, обезжиривания металлич пов-сти, в качестве хладагента и как добавку к аэрозолям.

Т. всп 14 °С, т. самовоспл. 556 °С, КПВ 12–22%; ПДК 50 мг/м³ (в воде водоемов санитарно-бытового водопользования – 7,5 мг/л).

Произ-во в США 309 тыс. т/год (1988).

Лит Промышленные хлорорганические продукты, под ред Л А Ошина, М, 1978, Трегер Ю А, Карташов Л М, Кришталь Н Ф, Основные хлорорганические растворители, М, 1984

Ю А Трегер

МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТО́Н (4-метил-2-пентанон) $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$, мол.м. 100,15; т.пл. −84,7 °С, т.кип 116,2 °С; d_4^{20} 0,8004; n_D^{20} 1,3962; $t_{крит}$ 298,3 °С, $p_{крит}$ 3,23 МПа, $\Delta H^0_{исп}$ 36,15 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −3749 кДж/моль; η 0,06 Па·с; плохо раств. в воде (1,7%), хорошо – в орг. р-рителях. Образует азеотропные смеси с водой (т кип. 87,9 °С, 75,7% М.), толуолом (110,7 °С, 3%), изобутанолом (<115 °С, <65%). Анализируют М. в виде семикарбазона (т.пл. 132–134 °С), 2,4-динитрофенилгидразона (т.пл. 95 °С). Очищают через гидросульфитное соединение. По хим. св-вам М. – типичный представитель алифатич. *кетонов*. При окислении хромовой к-той дает уксусную и изомасляную к-ты, при восстановлении – метилизобутилкарбинол. Вступает в конденсацию с CH_2O, кетонами, этилацетатом, напр. с ацетоном образует 2-гидрокси-2,6-диметил-4-гептанон. При окислении 50%-ной H_2O_2 в присут. H_3PO_4 дает пероксид, используемый для отверждения полиэфирных смол и инициирования полимеризации этилена.

Получают М. конденсацией ацетона в диацетоновый спирт с послед его дегидратацией в окись мезитила и гидрированием последней; действием H_2 на ацетон под давлением в присут. палладиевого кат.; как побочный продукт при газофазном дегидрировании изопропанола в ацетон.

М. – экстрагент редких металлов и нек-рых орг. веществ, р-ритель нитратов и ацетатов целлюлозы, сополимеров винилхлорида с винилацетатом и винилиденхлоридом, полиакрилатов, эпоксидных смол, масел, жиров, канифоли, каучуков и др.

М. раздражает слизистые оболочки глаз и носоглотки, в больших концентрациях оказывает анестезирующее действие. Т. всп. 14 °С, т. воспл. 475 °С.

Лит Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 13, N Y, 1981, p 907, Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl, Bd 14, Weinheim, 1977, S 198, Bd 16, Weinheim, 1978, S 300

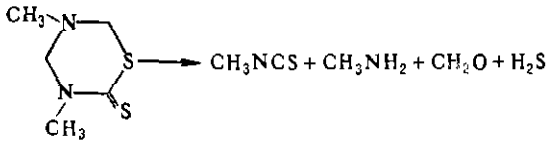
И В Хвостов

МЕТИЛИЗОТИОЦИАНА́Т (метилгорчичное масло) $CH_3N{=}C{=}S$, мол.м. 73,12; бесцв. кристаллы; т пл. 36 °С, т.кип. 119 °С; d_4^{37} 1,0691; n_D^{20} 1,5258; давление пара ~2,7 кПа при 20 °С. Р-римость в воде 7,5 г/л (20 °С); хорошо раств. в бензоле, ацетоне, диэтиловом эфире. М. легко реагирует с нуклеоф. реагентами. При взаимод. со спиртами и фенолами образуются соответствующие тиокарбаматы; с NH_3, аминами, NH_2OH – производные тиомочевины, с гидразином – N-метилтиосемикарбазид; с соед., содержащими активные метиленовые группы, – амиды тиокарбоновых кислот. М. легко вступает в р-ции циклоприсоединения по связи C=S или N=C. М получают взаимод. метилдитиокарбамата Na или аммония с этиловым эфиром хлоругольной к-ты:

$$CH_3NHC(S)SNH_4 + ClCOOC_2H_5 \xrightarrow[-NH_4Cl]{} \rightarrow [CH_3NHC(S)SCOOC_2H_5] \rightarrow CH_3NCS + COS + C_2H_5OH$$

М – фумигант для обработки почвы с целью борьбы с нематодами, сорняками и грибковыми заболеваниями растений. Для борьбы с нематодами используют 17,5% р-р в углеводородном р-рителе («трапекс») при норме расхода р-ра 17,5–25 г/м². М. – действующее начало таких фумиган-

тов, как «дазомет» и «метамнатрий», к-рые в почве разлагаются соотв по схемам



$$CH_3NHC(=S)SNa \longrightarrow CH_3NCS + NaSH$$

В герметичной таре без доступа влаги М можно хранить практически неогранич время Т воспл 32 °С М раздражает кожу и органы дыхания, токсичен, ПДК 0,1 мг/м^3, $ЛД_{50}$ 175 мг/кг (крысы), 90 мг/кг (мыши) М токсичен также для рыб и пчел

Лит Справочник по пестицидам М 1985 с 177 *А А Дудинов*

МЕТИЛИЗОЦИАНА́Т $CH_3N{=}C{=}O$, мол м 57,05, жидкость с сильным резким запахом, т пл −45 °С, т кип 39,1–40,1 °С, d_4^{20} 0,9620, n_D^{20} 1,3697, давление пара 513 10^2 Па (20 °С), $\Delta H_{исп}$ 500 кДж/кг (38 °С), C_p^0 2,01 кДж/кг (20 °С) Раств в апротонных орг р-рителях, реагирует с водой и спиртами

Длины связей (нм) 1,450 (С—N), 1,202 (N=C), 1,168 (C=O), углы С—N=C и N=C=O соотв 140 и 180°

М – простейший представитель алифатич *изоцианатов* и обладает всеми характерными для них св-вами В пром-сти его получают парофазным фосгенированием гидрохлорида метиламина, р-ция протекает через стадию образования при 240–350 °С метилкарбамоилхлорида $CH_3NHC(O)Cl$, превращающегося в присут акцепторов HCl (оксида кальция, диметиланилина, пиридина, тетраметилмочевины) с высоким выходом в М В мягких условиях М может быть получен при фосгенировании силилзамещенного метиламина

$$CH_3NH_2 + (CH_3)_3SiCl \rightarrow CH_3NHSi(CH_3)_3 \xrightarrow{COCl_2}$$

$$\rightarrow CH_3N{=}C{=}O + (CH_3)_3SiCl$$

М применяют в произ-ве гербицидов (напр, карбарила, пропоксилура, карбофурана, альдикарба)

Т всп −7 °С, т воспл 561 °С Ядовит при вдыхании паров и действии через кожу, лакриматор, ПДК 0,05 мг/м^3

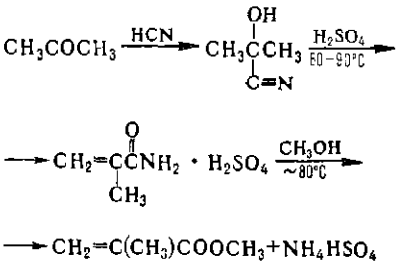
Произ-во в США 20 000 т/год (1980)

Лит Методы получения химических реактивов и препаратов в 18 М 1969 с 123 125 См также лит при ст *Изоцианаты* *Е Ш Каган*

МЕТИЛМЕТАКРИЛА́Т (метиловый эфир метакриловой к-ты) $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$, мол м 100,12, бесцв прозрачная жидкость т пл −48,2 °С, т кип 101 °С, 63 °С/200 мм рт ст, d_4^{20} 0,9430, n_D^{20} 1,4146, η 0,6322 мПа с (20 °С), C_p 166,52–192,05 Дж/(моль К) (от −47,56 до 27 °С), S 216,73–266,10 Дж/(моль К) (от −47,56 до 27 °С), $\Delta H_{пл}$ 14,44 кДж/моль $\Delta H_{исп}$ 38,07 кДж/моль (70 °С), $\Delta H^0_{обр}$ для жидкости −388 82 кДж моль, для газа −344,76 кДж/моль Р-римость в воде (г/100 г) 1,85 (0 °С), 1,59 (20 °С), неограниченно раств в диэтиловом эфире, метаноле и др орг р-рителях, ис раств в глицерине и этиленгликоле Образует азеотропные смеси с водой (т кип 83 °С, 14,0% H_2O) и метанолом (т кип 64,2 °С, 84,5% метанола)

Хим св-ва определяются наличием двойной связи и сопряженной с ней карбонильной группы Гидролизуется в кислой или щелочной среде до метакриловой к-ты или ее соли соотв, подвергается переэтерификации и аммонолизу при взаимод соотв со спиртом или аммиаком По двойной связи присоединяет H_2, галогены, мипер к-ты, амины, спирты, аммиак, фенолы тиолы или др, может быть диенофилом в диеновом синтезе, легко полимеризуется и сополимеризуется под действием своб радикалов и анионных катализаторов

В пром-сти М получают след способами 1) Из ацетона и HCN (ацетонциангидринный метод, применяемый в США, Японии и большинстве европейских стран, в т ч и в СССР) по схеме



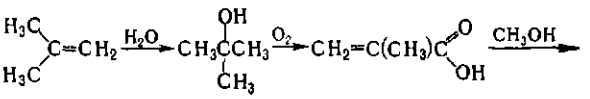
$$\rightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3 + NH_4HSO_4$$

М выделяют отгонкой (с острым паром или без него), промывают содовым р-ром, водой и подвергают ректификации, выход ок 90%

В др методе (США, Япония) метакрилонитрил, получаемый дегидратацией ацетонциангидрина или окислит аммонолизом изобутилена, превращают в М взаимод с CH_3OH в присут H_2SO_4

Недостатки метода большие энергозатраты на регенерацию H_2SO_4 и трудности в обеспечении произ-ва М цианистым водородом

2) Превращение изобутилена, содержащегося в побочном продукте произ-ва этилена крекингом нефти, в *трет*-бутанол с послед его выделением, каталитич окислением в паровой фазе до к-ты и ее этерификацией (метод разработан в Японии)



$$\rightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3 + H_2O$$

Содержание осн в-ва в товарном продукте должно составлять 99,8–99,9%

Для предотвращения полимеризации при синтезе и хранении М ингибируют обычно гидрохиноном или его монометиловым эфиром, а также дифенилолпропаном или др (0,0003–0,07% по массе)

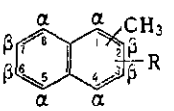
Применяют М гл обр для произ-ва полиметилметакрилата, а также эфиров метакриловой к-ты с высшими спиртами, тройного сополимера М – бутадиен – стирол, используемого в виде латекса, и др

Т всп 8 °С, т самовоспл 460 °С, КПВ 1,47–12,5%, температурные пределы воспламенения 2 °С (нижний), 43 °С (верхний), ПДК 10 мг/м^3

Мировое произ-во ок 950 тыс т/год (1985)

Лит Энциклопедия полимеров т 2 М, 1974 с 203 05, Davis J C «Chem Eng» 1978 v 85, № 15 p 25 27 Nakamura Tsutomu Kita Teruo «Chem Econ Eng Rev» 1983 v 15 № 10 p 23 27, Porcelli R V Juran B «Hydrocarbon Process» 1986, v 65 № 3 p 37–43 *Е А Сивенков*

МЕТИЛНАФТАЛИ́НЫ Практич значение имеют моно- и диметилнафталины (ф-ла I), существующие в виде 2 и 10 изомеров соотв, – бесцв жидкости или кристаллы (см табл), ие раств в воде, раств в орг р-рителях Легко дают аддукты с пикриновой к-той (пикраты), тринитрорезорцином (стифнаты), тринитробензолом и т д Для М характерно электроф замещение, происходящее так же, как в *нафталине* Сульфирование при т-рах до 80 °С приводит к α-сульфокислотам, с повышением т-ры к β-изомерам, из 1-М при 20 °С образуется 1-метилнафталин-4-сульфокислота, при 110 °С смесь 3- и 7-сульфокислот при 170 °С гл обр 7-сульфокислота, из 2-М при 40 °С образуется преим 2-метилнафталин-8-сульфокислота, при 90–95 °С – 6-сульфокислота, при 160 °С – 7-сульфокислота Нитрование 1,8-ди-



I; R=H, CH_3

СВОЙСТВА МЕТИЛНАФТАЛИНОВ

Положение группы CH_3 в ядре нафталина	Т пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Т.пл., °С	
					пикрата	стифната
		Монометилнафталины*				
1	– 30,77	244,8	1,0203	1,6175	141,5	134–135
2	34,58	241,05	1,0058	1,6023	116 117	129,5
		Диметилнафталины**				
1,2	–	266	1,013	1,6164	130	143,5
1,3	– 4,0	263	1,0063	1,6090	116,5	116–117
1,4	7,66	268	1,0166	1,6127	143	126
1,5	82,0	265	–	–	138–139	159
1,6	– 16,0	264	1,0023	1,6072	–	121–122
1,7	– 13,89	263	1,0016	1,6072	–	143
1,8	65,0	270	–	–	156	160–161
2,3	105,0	268	1,008	1,5700	123–124	148,5
2,6	110–110,5	261	1,003	–	141–142	157–158
2,7	97,06	263	1,003	–	136	159

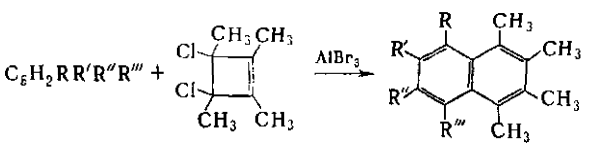
* Мол. м. 142,2. ** Мол. м 156,2.

мстилнафталина HNO_3 в уксусной к-те приводит к 4-нитропроизводному. Окислением 1-М. или 2-М. разбавленной HNO_3 (кипячение) получают соотв. 1- или 2-нафтойную к-ту, 2-М. окисляется действием CrO_3 в уксусной к-те в 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин K_3). При восстановлении 1-М. или 2-М. действием Na в спирте образуется смесь 1,2- и 1,4-дигидропроизводных.

α-Изомеры моно- и диметилнафталинов в присут. кат. $HF-BF_3(SiO_2)$ изомеризуются в β-изомеры (1,2-метильный сдвиг), напр. 1-М.–в 2-М., 1,8-диметилнафталин–в 1,7- и далее в 2,7-диметилнафталин. В этих условиях 1,2-диметилнафталин не изомеризуется.

М. содержатся в кам.-уг. смоле и нефти. В пром-сти их получают фракционной перегонкой кам.-уг. смолы. Из фракции, выкипающей при 230–250 °С, 2-М. выделяют вымораживанием, 1-М.–в виде пикрата, к-рый затем разлагают щелочью. Из фракции 250–270 °С получают смесь диметилнафталинов, к-рые разделяют дробной кристаллизацией их пикратов. 1-М. и 2-М. синтезируют каталитич. восстановлением (Zn в HCl, никель Ренея) хлорметильных производных нафталина (выход 70–90%).

Полиметилнафталины содержатся в угольном дегте и высококипящих остатках крекинга и риформинга нефти. Их можно синтезировать по след. схеме:



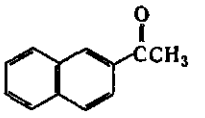
$$n = 2 - 5,\ R - R''' = H,\ CH_3$$

М. качественно и количественно определяют в виде пикратов или стифнатов.

1-М.–эталон при определении цетанового числа дизельного топлива (для 1-М. принято равным 0). 2-М. применяют в синтезе витамина K_3; 1,4-диметилнафталин–для подавления прорастания картофеля и овощей (100 мг/кг). Сульфокислоты моно- и диметилнафталинов – ПАВ. 2,6-Диметилнафталин окисляют в 2,6-нафталиндикарбоновую к-ту, применяемую в произ-ве полиэфиров и полиамидов. М. применяют как инсектициды, р-рители и исходные в-ва в синтезе красителей.

Лит. · Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 571–74, Крысин А. П., Бодоев Н. В., Контюг В. А., «Ж. орган. химии», 1977, т. 13, в. 6, с. 1290–93, Kirk. Othmer encyclopedia, 2 ed., v. 13, N. Y., 1967, p. 670–90. *Р. Я. Попова*

МЕТИЛ-β-НАФТИЛКЕТОН (2-ацетилнафталин), мол.м. 170,21; бесцв. кристаллы с запахом цветов апельсинового дерева и сладким вкусом; т.пл. 56 °С, т.кип. 301 °С; трудно



раств. в воде, раств. в этаноле (1 : 5 при 20 °С), диэтиловом эфире и эфирных маслах. Получается ацетилированием нафталина уксусным ангидридом в присут. $AlCl_3$ в р-ре нитробензола; ацетилирование в хлорбензоле приводит к преимущественному образованию метил-α-нафтилкетона (т.пл. 34 °С), запах к-рого значительно слабее, чем у β-изомера. М. применяют как душистое в-во и фиксатор запаха при составлении отдушек для мыла и парфюм. композиций. $ЛД_{50}$ 0,6 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

МЕТИЛНОНИЛАЦЕТАЛЬДЕГИД (2-метилундеканаль) $CH_3(CH_2)_8CH(CH_3)CHO$, мол.м. 184,32; бесцв. или желтоватая маслянистая жидкость с апельсиново-лимонным запахом; т.кип. 232 °С; d_4^{15} 0,830; n_D^{20} 1,4382; раств. в этаноле и эфирных маслах, почти не раств. в воде. Идентифицируют М. в виде семикарбазона (т. пл. 85 °С). Получают конденсацией метилнонилкетона с эфиром хлоруксусной к-ты в присут. щелочи с послед. гидролизом; конденсацией ундеканаля с CH_2O в присут. аминов с послед. избират. гидрированием образующегося 2-метиленундеканаля. Применяют при составлении парфюм. композиций и для ароматизации пищ. продуктов.

Исходным продуктом в синтезе М. является метилнонилкетон (2-ундеканон) $CH_3CO(CH_2)_8CH_3$ (мол. м. 170,30)–бесцв. в-во с резким запахом рутового масла; т. пл. 15 °С, т. кип. 232 °С; d_4^{20} 0,8250; n_D^{20} 1,42907, не раств. в воде, раств. в этаноле и эфирных маслах. Содержится в эфирных маслах. Получают из рутового масла или пропусканием смеси паров каприновой и уксусной к-т над катализатором; м. б. получен присоединением ацетона к 1-октену или ацетальдегида к 1-нонену в присут. пероксидов. Подавляет рост нек-рых бактерий, обладает антигельминтным действием. $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц*

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ (метанол, карбинол, древесный спирт) CH_3OH, мол.м. 32,04. Длина связей (нм): 1,4214 ± ± 0,0017 (С—О), 1,0937 ± 0,0028 (С—Н), 0,9630 ± 0,0079 (О—Н); валентные углы: 108°32′ ± 8′ (HCH), 108°02′ ± 24′ (COH); угол θ (между осью симметрии группы CH_3 и направлением связи С—О) 3°16′ ± 18′.

М.с.–бесцв., легкоподвижная жидкость с запахом, аналогичным запаху этилового спирта; т. пл. –93,9 °С, т. кип. 64,509 °С; d_4^{20} 0,7914; n_D^{20} 1,3286; η 0,584 МПа·с (20 °С), давление паров (кПа): 11,8 (20 °С), 32,5 (40 °С), 77,3 (60 °С), 320,65 (100 °С); γ 22,55 мН/м (20 °С), 21,69 мН/м (30 °С); $t_{крит}$ 240,1 °С, $p_{крит}$ 7,977 МПа, $d_{крит}$ 272 кг/м³; μ 0,57·10⁻³⁰ Кл·м; ε 32,63 (25 °С); $\Delta H^0_{обр}$ –238,9 кДж/моль (жидкость), –201,0 ± ± 0,6 кДж/моль (газ), $\Delta H^0_{сгор}$ –715 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 37,9 ± 0,2 кДж/моль, $\Delta H_{пл}$ 3,17 кДж/моль; теплопроводность 202,3·10⁻³ Вт/(м·К) (жидкость), 150,7·10⁻⁴ Вт/(м·К) (газ); C_p^0 44,129 Дж/(моль·К). Теплоемкость для т-р 0–50 °С определяют по ур-нию $C_p = 2{,}3815 + 0{,}0586 \cdot t$ [кДж/(кг·К)], в газообразном состоянии для т-р 0–1200 °С–по ур-нию $C_p = 25{,}0429 + 50{,}3249 \cdot 10^{-3}T + 59{,}1298 \cdot 10^{-6}\ T^2 - 45{,}245 \cdot 10^{-9}\ T^3$ [кДж/(моль·К)].

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ

Показатель	Концентрация М.с., % по массе					
	10	20	30	40	50	60
Плотн., г/см³	0,982	0,968	0,954	0,937	0,919	0,898
Т-ра замерзания, °С	– 6,5	– 15,0	– 26,0	– 39,7	– 55,4	– 75,7

М.с. смешивается во всех соотношениях с водой (св-ва водных р-ров М. с. приведены в табл.), спиртами, ацетоном, бензолом; образует азеотропные смеси с ацетоном (т.кип. 55,7 °С; 12% М.с.), бензолом (т.кип. 57,5 °С; 39% М.с.), CS_2 (т.кип. 37,65 °С; 14% М.с.), CCl_4 (т. кип. 55,7 °С; 20,66% М.с.) и мн. др. соединениями.

По хим. св-вам М.с.– типичный одноатомный алифатич. спирт: сочетает св-ва очень слабого основания и еще более слабой к-ты. С щелочными металлами образует метилаты, напр. CH_3ONa, с к-тами – сложные эфиры (р-ция ускоряется в присут. сильных минер. к-т), напр. с HNO_2 даст метилнитрит CH_3ONO (количественно), с H_2SO_4 при т-ре ниже 100 °С – метилсульфат CH_3OSO_2OH, с карбоновыми к-тами – $RCOOCH_3$. Окисляется кислородом воздуха (кат.– Ag, Cu, оксиды Fe, Mo, V и др.) при 500–600 °С до формальдегида: $CH_3OH + 0{,}5O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$; при пропускании паров М.с. над медьсодержащим кат. образуется метилформиат: $2CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3 + 2H_2$. Последний получается также при взаимод. М.с. и CO в присут. метилатов щелочных металлов, а в присут. родиевого кат. и CH_3I они дают уксусную к-ту. При взаимод. со смесью CO и H_2 М.с. превращается в этанол и др. спирты. Он разлагается водяным паром на катализаторе: $CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$. После очистки от CO_2 получают H_2 98%-ной чистоты. Таким способом производят H_2 в передвижных установках небольшой мощности.

При взаимод. с NH_3 в присут. дегидратирующих катализаторов М.с. образует метиламины:

$$CH_3OH \xrightarrow{NH_3} CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

Ароматич. амины метилируются М.с. в присутствии H_2SO_4 (200 °С; 3 МПа): $C_6H_5NH_2 + 2CH_3OH \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2O$. При 3,5 МПа и 340–380 °С он реагирует с бензолом, образуя толуол. Дегидратацией М.с. при повышенных т-рах (кат.– Al_2O_3) получают диметиловый эфир: $2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$. На высококремнистых цеолитах при 340–450 °С М.с. превращается в парафины и ароматич. углеводороды. С галогеноводородными к-тами, SO_2Cl_2 или $POCl_3$ образует метилгалогениды. Взаимод. М.с. с иодом и фосфором в пром-сти получают метилиодид: $10CH_3OH + 5I_2 + 2P \rightarrow 10CH_3I + 2H_3PO_4 + 2H_2O$. При повышенных т-рах на катализаторе М.с. разлагается на CO и H_2.

В пром-сти М.с. получают гл. обр. каталитич. р-цией из синтез-газа: $CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O + 49{,}53$ кДж; образующаяся вода вступает в р-цию: $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 41{,}2$ кДж. Константа равновесия образования М.с. из CO_2 и H_2 с учетом ассоциации паров м.б. рассчитана по ур-нию.

$$K = 1581{,}7/T - 8{,}7639 \lg T + 2{,}1105 \cdot 10^{-3}T - 1{,}9303 \cdot 10^{-7}T^2 + 15{,}0921.$$

Сырьем для произ-ва М.с. служат гл. обр. прир. газ и отходы нефтепереработки (см., напр., *Газификация нефтяных остатков*), а также коксующийся уголь (см. *Газификация твердых топлив*), газы произ-ва ацетилена пиролизом прир. газа и др. До 1960-х гг. М.с. синтезировали только на цинкхромовом кат. при 300–400 °С и давлении 25–40 МПа. Впоследствии распространение получил синтез М.с. на медьсодержащих кат. (медьцинкалюмохромовом, медьцинкалюминиевом или др.) при 200–300 °С и давлении 4–15 МПа.

Совр. технол. схема произ-ва М.с. из прир. газа включает след. осн. стадии. 1) Очистку прир. газа от сосд. серы гидрированием их до H_2S, к-рый затем адсорбируют поглотителем – ZnO. 2) Конверсию прир. газа в синтез-газ – в осн. паровую или пароуглекислотную, а также парокислородную или парокислородноуглекислотную. После охлаждения и конденсации водяных паров газ компримируют. 3) Синтез М.с. Газ, выходящий из реактора, содержит 3–5% М.с. После охлаждения и конденсации продуктов р-ции оставшийся газ смешивают с исходным газом и вновь подают в реактор. Метанол-сырец содержит кроме метанола (94–99% в зависимости от катализатора и условий р-ции) воду, пропанол, бутиловые и амиловые спирты, диметиловый эфир и др. в-ва, образующиеся в р-ции. 4) Ректификацию метанола-сырца: на первой ступени отгоняют легколетучие компоненты, на второй М.с. отделяют от воды и высококипящих компонентов. Товарный М.с. содержит обычно 0,08–0,02% воды. В совр. технол. схемах произ-ва М.с. используются вторичные энергоресурсы.

Применяют М.с. гл. обр. для произ-ва *формальдегида*; его используют также для получения метилметакрилата, метиламинов, диметилтерефталата, метилформиата, метилхлорида, уксусной к-ты, лек. в-в и др., как добавку к бензину (М.с. обладает высоким октановым числом) и для получения бензина в целях экономии нефтяного сырья. Разрабатываются процессы получения из М.с. уксусного ангидрида, винилацетата, этанола, ацетальдегида, этиленгликоля и др. многотоннажных нефтехим. продуктов.

Т. вск. 15,6 °С (в открытой чашке), т. самовоспл. 464 °С, КПВ 6,70–36,5%. М.с.– *сильный, преим. нервный и сосудистый яд* с резко выраженным кумулятивным действием; отравление наступает при приеме внутрь (смертельная доза для человека 30 г, а 5–10 г могут вызвать тяжелое отравление), вдыхании паров и проникновении через кожу. ПДК 5 мг/м^3.

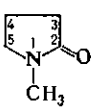
Мировое произ-во ок. 14 млн. т/год (1983).

Впервые М.с. был выделен из продуктов сухой перегонки древесины Ж. Дюма и Э. Пелиго, к-рые, сопоставив его св-ва со св-вами винного спирта, дали первые представления о классе спиртов (1835). В 1857 М. Бертло синтезировал М.с. омылением метилхлорида. Синтетич. М.с. начали получать с 1923.

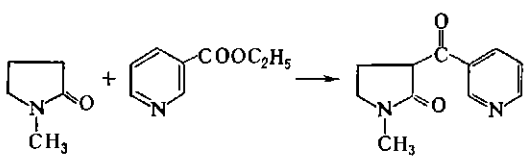
Лит. Караваев М. М., Мастеров А. П., Производство метанола, М., 1973, Розовский А. Я., «Кинетика и катализ», 1980, т. 21, в. 1, с. 97–107, Кузнецов В. Д. [и др.], «Теоретические основы химической технологии», 1977, т. 11, № 6, с. 866–71, Островский В. Е., Дятлов А. А., «Докл. АН СССР», 1982, т. 264, № 2, с. 363–67, Леонов В. Е., Лободин С. С., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1984, т. 29, № 4, с. 414–23, Розовский А. Я., Лин Г. И., Теоретические основы процесса синтеза метанола, М., 1990

Ю. В. Лендер

N-МЕТИЛПИРРОЛИДО́Н (1-метил-2-пирролидон; N-метил-γ-бутиролактам), мол. м. 99,13; бесцв. жидкость; т.пл. –24 °С, т.кип. 206 °С; 82–84 °С/10 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,0328; n_D^{20} 1,4684; легко раств. в воде, спиртах, ацетоне, бензоле, ксилоле.

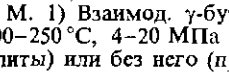


По хим. св-вам – типичный представитель N-алкилированных *лактамов*. В нейтральных средах лактамное кольцо устойчиво, в водных р-рах NaOH или в конц. HCl гидролизуется в γ-(N-метиламино)масляную к-ту. Обладает слабыми основными св-вами, образует гидрохлорид с т.пл. 80–88 °С; конденсируется в присут. этилата Na с низшими алкиловыми эфирами никотиновой к-ты, образуя (2-оксо-1-метил-3-пирролидинил)-3-пиридилкетон:

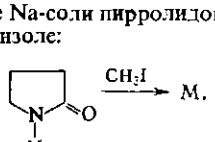


Качественная р-ция на М.– образование с $PtCl_4$ в кислой среде оранжевых кристаллов с т.пл. 100 °С (безводные кристаллы имеют т.пл. 110 °С).

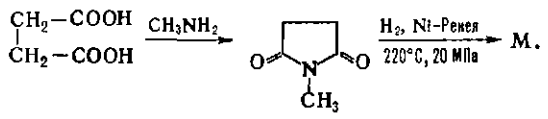
Методы синтеза М. 1) Взаимод. γ-бутиролактона с метиламином при 200–250 °С, 4–20 МПа в присут. катализатора (Al_2O_3, цеолиты) или без него (пром. способ):



2) Метилирование Na-соли пирролидона с помощью CH_3I или $(CH_3)_2SO_4$ в бензоле:



3) Взаимод янтарной к-ты с CH_3NH_2 с послед. каталитич. (Ni-Ренея, Co, Pd, Re) или электрохим. восстановлением, напр.:



М – р-ритель углеводородов нефти, синтетич. смол и др. орг. соед.; осветлитель нефтяных смазочных масел и смол, керосина, вазелина, парафина; осадитель в произ-ве поливинилхлоридного волокна; диспергирующее ср-во для минер. и орг. пигментов в произ-ве лаков и в процессе крашения.

М. малотоксичен; не обладает корродирующим действием.

Лит Хейфец В И, Пивоненкова Л П, Любимова Т Б, Альфа-пирролидон, М, 1976, с 30–34 *М А Юровская*

МЕТИЛСЕ́РНАЯ КИСЛОТА́ (метиловый эфир серной к-ты, метилсульфат) CH_3OSO_2OH, мол.м. 112,1; маслянистая гигроскопичная жидкость, не смачивает стекло; т пл. -27 °С, d_4^{20} 1,352. Раств. в диэтиловом эфире, моногидрат М к. в эфире не раств; плохо раств в воде. Гидролизуется водой с образованием H_2SO_4 и CH_3OH.

С метанолом при 110 °С М. к. дает $(CH_3O)_2SO_2$. При нагр. М к. и при попытке ее перегонки происходит диспропорционирование:

$$2CH_3OSO_2OH \rightarrow (CH_3O)_2SO_2 + H_2SO_4$$

При растворении диметилсульфата в 100%-ной H_2SO_4 при комнатной т-ре образуется М. к. Соли М. к. получают прибавлением гидроксидов или карбонатов Ca или Ba к реакц. смесям, содержащим М. к. Эти соли М к. раств. в воде, на чем и основано их выделение. Обменными р-циями получают нужные соли, напр.:

$$(CH_3OSO_3)_2Ba + Na_2SO_4 \rightarrow 2CH_3OSO_3Na + BaSO_4$$

М. к. получают нагреванием эквимолярных кол-в CH_3OH и H_2SO_4 при т-ре $\leqslant 100$ °С. М. к образуется при обработке CH_3OH триоксидом S ниже 0 °С. Удобный метод получения М к – взаимод. CH_3OH с $SO_2Cl(OH)$ при низких т-рах. Р-цию проводят без р-рителя или в орг. р-рителе – диэтиловом эфире, ди(β-хлорэтиловом) эфире, этилацетате, CCl_4.

М к и ее Na-соль – алкилирующий агент в орг. синтезе; интермедиат в произ-ве димстилсульфата, р-ритель.

М к. токсична, раздражает кожу. Na-соль М. к. менее токсична, $ЛД_{50}$ 5000 мг/кг (крысы).

Лит Сьютер Ч, Химия органических соединений серы, пер с англ, ч 1, М, 1950, с 26–29, Джильберт Э Е, Сульфирование органических соединений, пер с англ, М, 1969, с 33, 304 *А А Дудинов*

МЕТИЛСТИРО́ЛЫ. 1)Винилтолуолы $CH_2CHC_6H_4CH_3$, мол м. 118,17, бесцв. маслянистые жидкости (см. табл. 1).

Табл 1 – **СВОЙСТВА *орто-, мета-* И *пара*-ИЗОМЕРОВ МЕТИЛСТИРОЛА**

Показатель	*о*-М	*м*-М	*п*-М
Т замерзания, °С	– 68,57	– 86,34	– 34,15
Т кип, °С	169	171,6	172,8
d_4^{20}	0,9036	0,9113	0,9106
n_D^{20}	1,5437	1,5411	1,5420

По хим. св-вам близки стиролу. Легко полимеризуются и сополимеризуются со стиролом и др. ненасыщ. мономерами. Скорость полимеризации возрастает в ряду: *м*-М. > > стирол ≥ *п*-М. > *о*-М. Полимеры М. отличаются меньшей вязкостью расплава и более высокой теплостойкостью, чем полистирол, причем теплостойкость тем выше, чем больше содержание *о*-М.

В пром-сти М. получают взаимод. толуола с ацетиленом в присут. H_2SO_4 и $HgSO_4$ с послед. крекингом (450–550 °С, кат.–каолин) образовавшихся дитолилэтанов:

$$2C_6H_5CH_3 + C_2H_2 \rightarrow CH_3C_6H_4CH(CH_3)C_6H_4CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_3C_6H_4CH{=}CH_2$$

Получаемый техн. продукт – смесь *пара-, орто-* и *мета*-изомеров (соотв. 65, 33 и 2%) Состав продукта зависит от типа алкилирующего агента. При использовании ацетальдегида (паральдегида) вместо ацетилена можно получить смесь, состоящую из *пара-* и *орто*-изомеров в кол-ве 95 и 5%.

Др. способ – алкилирование толуола этиленом с послед дегидрированием этилтолуолов:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{C_2H_4} CH_3C_6H_4CH_2CH_3 \underset{-H_2}{\rightleftarrows} CH_3C_6H_4CH{=}CH_2$$

Состав продуктов алкилирования приведен в табл. 2.

Табл 2 – **СОСТАВ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ (% ПО МАССЕ) ТОЛУОЛА ЭТИЛЕНОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА КАТАЛИЗАТОРА**

Изомеры этилтолуола	$HCl–AlCl_3$	Цеолит* ZSM-5	
		не модифицир	модифицир
орто-	10,9	1,4	0
мета-	55,1	66,8	3,3
пара-	34,0	31,8	96,7

* В цеолите молярное соотношение SiO_2 $AlO_2 > 12$, этилирование проводят в газовой фазе

Дегидрирование этилтолуолов осуществляют при 600 °С в токе водяного пара (кат – смесь оксидов Fe и Cr с K_2CO_3). Для получения М высокой степени чистоты перед дегидрированием необходимо удалить *о*-этилтолуол, к-рый превращается в этой р-ции в инден. Состав и св-ва получаемых М. приведены в табл. 3 Из-за меньшей стоимости толуола, чем бензола, стоимость М. на 10–15% ниже, чем стирола.

Табл 3 – **СОСТАВ И СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ МЕТИЛСТИРОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АЛКИЛИРОВАНИЕМ ТОЛУОЛА ЭТИЛЕНОМ НА УКАЗАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Состав и свойства	Цеолит ZSM-5	$HCl–AlCl_3$
Содержание изомеров, % по массе		
п-М	97	33
м-М	3,3	66 7
о-М	0	0,3
Т пл, °С	– 34	– 77
Т кип, °С	170	168
d_4^{25}	0,892	0,893
n_D^{25}	1,5408	1,5395
η, мПа с	0,79	0,78
γ при 25 °С, Н/м	0,034	0,031
Давление паров, мм рт ст		
60 °С	14	13
100 °С	80	83
120 °С	170	176
160 °С	580	616
Т всп, °С	60–61	60 61

Препаративно М. получают дегидратацией соответствующих метилтолилкарбинолов или β-толилэтиловых спиртов.

Используют техн. М. как сомономеры в произ-ве пластмасс (ими частично или полностью заменяют стирол).

Методы анализа М. и их физиол. действие такие же, как для стирола.

Объем произ-ва М. в США в 80-х гг. 20 в. ок. 45 тыс.т/год.

2) α-Метилстирол (изопропенилбензол) $C_6H_5C(CH_3){=}{=}CH_2$, мол м. 118,17, бесцв. подвижная жидкость с резким специфич запахом, т.пл $-23,2$ °С, т.кип. 165,38 °С; d_4^{20} 0,9106; n_D^{20} 1,5386; η 0.940 мПа·с (20 °С), γ 0,0328 Н/м (25 °С),

ε 2,64; $p_{крит}$ 4,24 МПа, $t_{крит}$ 384 °С, $d_{крит}$ 0,307 г/см^3; C_p 2,05 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{исп}$ 404,7 кДж/моль. Р-римость в воде 0,01% по объему, воды в α-М.– 0,056%; α-М. смешивается во всех соотношениях с ацетоном, хлорированными углеводородами, гептаном и спиртами. При хранении на воздухе окисляется до ацетофенона и формальдегида. По хим. св-вам близок стиролу. При радикальной полимеризации образует димеры и низкомол. олигомеры, при низких т-рах под действием катализаторов ионного типа (Na-нафталин, C_4H_9Li, эфираты BF_3, калий и др. щелочные металлы), радиационного или УФ облучения – гомополимеры достаточно высокой мол. массы и разл. стереорегулярности. Легко сополимеризуется со стиролом, бутадиеном, акрилонитрилом и др. ненасыщ. мономерами.

В пром-сти α-М. получают: 1) алкилированием бензола пропиленом с послед. каталитич. дегидрированием изопропилбензола в присут. перегретого пара:

$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[AlCl_3]{95\,^\circ C} C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2]{600-675\,^\circ C} C_6H_5C(CH_3){=}CH_2$$

2) Автоокислением изопропилбензола с послед. разложением под действием минер. к-ты образовавшегося гидропероксида до диметилфенилкарбинола и его дегидратацией над Al_2O_3:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[90\,^\circ C]{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH \xrightarrow[-H_2O]{200-300\,^\circ C} C_6H_5C(CH_3){=}CH_2$$

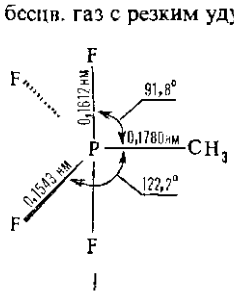
В качестве побочного продукта α-М. образуется при произ-ве фенола и ацетона из гидропероксида изопропилбензола; из продуктов р-ции его выделяют и очищают ректификацией до степени чистоты 99,5%.

Используют α-М. как сомономер в произ-ве сополимера со стиролом (САМ), нек-рых сортов АБС-пластиков, обладающих более высокой теплостойкостью, чем полистирол, и бутадиен-стирольных каучуков. Полимер α-М. используют для совмещения с ПВХ и др. полимерами с целью повышения их теплостойкости.

Для α-М. т.всп. 58 °С, т.самовоспл. 540 °С, КПВ 0,85–2,4%. По физиол. действию близок стиролу; ПДК 5 мг/м^3.

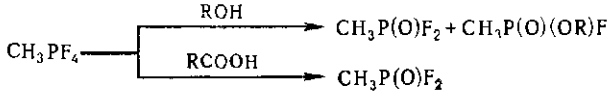
Лит. Балтова Г. Д. [и др.], «Пластич. массы», 1968, № 2, с. 20–21; Николаев А. Ф., Технология пластических масс, Л., 1977; Kaeding W. W., Prapas A. G., Ragonese F. P., «Polymer Preprints», 1982, v. 23, № 2, p. 93–94; Kaeding W. W., Joung B., Prapas A. G., «Chem. tech.», 1982, v. 12, № 9, p. 556–62; «Chem. Marketing Reporter», 1983, v. 224, № 9, p. 50. *Л. Ф. Докукина*

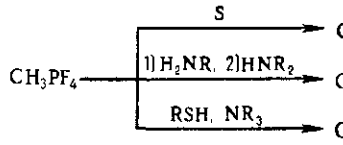
МЕТИЛТЕТРАФТОРФОСФОРА́Н CH_3PF_4, мол.м. 122; бесцв. газ с резким удушливым запахом; т.пл. –50 °С, т.кип. 10–12 °С; раств. в хлорированных углеводородах и диэтиловом эфире (медленно с ним реагирует). Молекула имеет форму искаженной тригон. бипирамиды (ф-ла I).



I

М. дымит во влажном воздухе. Термически устойчив. В воде быстро гидролизуется до $CH_3P(O)F_2$, затем до $CH_3P(O)(OH)_2$. Образует комплексы с основаниями (напр., с аминами) и к-тами Льюиса. М.– один из наиб. реакционноспособных фторфосфоранов. Реагирует со мн. в-вами, образуя гл. обр. производные метилфосфоновой к-ты или др. фосфораны, напр.:



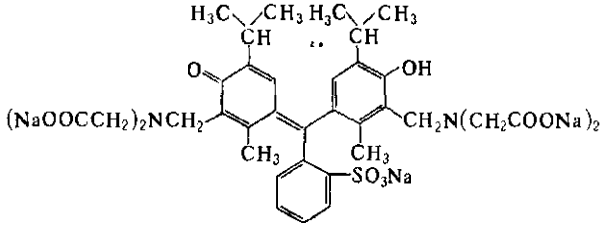


Получают М. обычно взаимод. CH_3PCl_2 (иногда его предварительно обрабатывают хлором, превращая в CH_3PCl_4) с AsF_3 или SbF_3. С большими выходами М. образуется также при действии на комплекс $CH_3Cl{\cdot}PCl_3{\cdot}AlCl_3$ фторирующих агентов (HF, AsF_3, KF или SbF_3). Применяют М. в лаб. практике для получения разл. фторфосфоранов.

Пары и р-ры М. раздражают кожу и слизистые оболочки. Его хранят в сосудах из кварца, металла или тефлона.

Лит. Дрозд Г. И., Лысенко В. В., Ивин С. З., в кн.: Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений, в. 2, К., 1970, с. 5–88. *Г. И. Дрозд*

МЕТИЛТИМОЛОВЫЙ СИ́НИЙ, темно-фиолетовые или черные кристаллы; раств. в воде, CH_3COOH, не раств. в



этаноле, ацетоне. Водные р-ры неустойчивы; часто используются в смеси с кристаллич. NaCl или KNO_3 (1:100). Получают аминометилированием тимолового синего действием CH_2O и иминодиуксусной к-ты в CH_3COOH. Кислотно-основной индикатор (при pH 6,5–8,5 переход окраски от желтой к синей, при pH 10,5–11,5 от синей к серой, при pH 11,5–12,7 от серой к синей); металлоиндикатор для комплексонометрич. определения Bi(III), Th(IV), Zr(IV), Sc(III), Tl(III), In(III), Ga(III), Fe(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), РЗЭ при pH 0–6,5 (переход окраски от синей к желтой), Ca, Mg, Ba, Cu, Sr, Cd, Co, Hg, Zn, Pb, Mn(II) при pH 10–12,5 (переход окраски от синей к серой); индикатор для косвенного определения третичных аминов, аммониевых солей и оснований, а также сульфониевых производных. Реагент для спектрофотометрич. определения Ga(III), La(III), Ce(IV), Y(III), In(III), Zr(IV), Hf(IV), Fe(III), Al(III), Mg(II), Nb(V), Cr(III), фторидов, непрерывного колориметрич. определения Ga(III).

Лит. Korbl J., Přibil R., «Coll. Czech. Chem. Comm.», 1958, v. 23, № 5, p. 873–80. *Т. В. Чернышова*

МЕТИЛФОСФО́НОВОЙ КИСЛОТЫ́ ТЕТРАМЕТИЛДИАМИ́Д $CH_3P(O)[N(CH_3)_2]_2$, мол.м. 150,23; бесцв. подвижная жидкость; т.стекл. –3,2 °С, т.кип. 240 °С (72 °С/2 мм рт.ст.); d_4^{20} 1,022; n_D^{20} 1,4598; раств. в большинстве орг. р-рителей, воде, в кислых водных р-рах при повышенных т-рах гидролизуется до метилфосфоновой к-ты. В спектре ЯМР ^{31}P хим. сдвиг δ –35 м.д., в спектре ПМР δCH_3(P) 1,4 м.д., CH_3(N) 2,5 м.д., константы спин-спинового взаимод. 15 Гц (HCP), 10 Гц (HCNP). ИК спектр имеет характеристич. полосы 1214 см$^{-1}$ (P=O), 1306 см$^{-1}$ (CH_3–P). М к.т. не реагирует со щелочами и щелочными металлами при комнатной т-ре. При нагр. фосфонилирует спирты. Связи P—N расщепляются при действии HHal, RCOHal, галогенфосфонатов, галогенфосфатов. При нагр. М. к.т. с P_2S_5 атом O замещается на S.

М. получают р-цией $CH_3P(O)Cl_2$ с $(CH_3)_2NH$. Он образуется также при действии CH_3I на эфиры $ROP[N(CH_3)_2]_2$, по р-ции CH_3MgHal с $[(CH_3)_2N]_2P(O)Hal$, при обработке $CH_3P(O)Hal_2$ аминосиланами $(CH_3)_2NSiR_3$, при окислении тетраметилдиамида метилфосфонистой к-ты. М. к.т. используют как устойчивый к щелочам апротонный р-ритель

(напр., в р-циях нуклеоф. замещения). Смесь М. к. т. с KNH_2 – катализатор дейтероводородного обмена. *Г. И. Дрозд.*

МЕТИЛФТОРИД (фторметан, фтористый метил) CH_3F, мол.м. 34,0; бесцв. газ; т.пл. −141,8 °С, т.кип. −78,4 °С; d_4^{-80} 0,884; $t_{крит}$ 44,55 °С; раств. в диэтиловом эфире, этаноле, воде. По отношению к нуклеофилам значительно менее активен, чем метилхлорид, однако в присут. к-т Льюиса является эффективным метилирующим агентом, напр.:

$$(CH_3)_2O \cdot BF_3 + CH_3F \rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{O}BF_4^-$$

$$RH + CH_3F \xrightarrow{SbF_5} RCH_3$$

Получают М. взаимод. метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты с KF или метилиодида с HgF в присут. иода. М. горюч, токсичен, ПДК 2,5 мг/м³. *Е. М. Рохлин.*

МЕТИЛХЛОРИД (хлорметан, хлористый метил, хладон 40, фреон 40) CH_3Cl, мол.м. 50,49; бесцв. газ со сладковатым запахом; т.пл. −96,7 °С, т.кип. −23, 76 °С; d_4^{20} 0,912, плотность по воздуху 1,74; $n_D^{23,7}$ 1,3712; энергия связей С—Н 415,9, С—Cl 332,2 кДж/моль; длина связей С—Н 0,111, С—Cl 0,178 нм, угол HCH 110,33°; μ 5,54·10⁻³⁰ Кл·м; C_p^0 для жидкости при 20 °С 1,607, при 0 °С 0,774 и для пара при 100 °С 0,910 кДж/(кг·К); $t_{крит}$ 143,1 °С, $p_{крит}$ 6,678 МПа, $d_{крит}$ 363 г/см³; $\Delta H^0_{исп}$ 398 кДж/мг, $\Delta H^0_{сгор}$ −687,01 кДж/кг, $\Delta H^0_{обр}$ −81,97 кДж/моль; S^0_{289} 234,3 Дж/(моль·К); давление пара при −80 °С 4,0, при −38 °С 53,32 кПа, при 0 °С 0,26, при 20 °С 0,498 и при 100 °С 3,44 МПа; η жидкости при 20 °С 0,183 мПа·с, пара при 20 °С 10,3 мкПа·с; γ жидкости при 20 °С 16 мН/м; теплопроводности при 100 °С 0,01607 Вт/(м·К) (жидкости −0,192 Вт/(м·К); ε при 21 °С 1,0109 (жидкости при −20 °С −12,6); хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде (0,9% при 15 °С), р-римость воды в М. 0,026% при −11,5 °С.

М. реагирует с хлором в жидкой фазе под давлением в присут. инициаторов и в паровой фазе в объеме в присут. катализаторов (активный уголь, песок и др.) с образованием CH_2Cl_2 и $CHCl_3$. В аналогичных условиях происходит бромирование и иодирование. Гидролизуется водой до метанола, при щелочном гидролизе одновременно образуется диметиловый эфир. В присут. Pd, Pt, Ni гидрируется до метана. Реагирует с NH_3 в спиртовом р-ре или в газовой фазе, образуя в зависимости от условий р-ции в разном соотношении метил-, диметил-, триметиламины, тетраметиламмонийхлорид и гидрохлориды аминов. С третичными аминами дает четвертичные производные. С цианидами и Na_2S реагируют с образованием соотв. нитрилов и диметилсульфида. В присут. $AlCl_3$ алкилирует ароматич. соединения. С металлич. Na вступает в р-цию Вюрца, с Mg образует реактив Гриньяра. В газовой фазе в присут. $AlCl_3$ реагирует с CO с образованием ацетилхлорида.

М. получают взаимод. метанола с HCl в газовой или жидкой фазе в присут. катализаторов. От побочного продукта – диметилового эфира – очищают обработкой конц. H_2SO_4. М. б. также получен хлорированием метана и взаимод. метилацетата с HCl.

М. транспортируют в специально оборудованных железнодорожных цистернах, предназначенных для перевозки сжиженных газов, в баллонах и контейнерах емкостью 400, 800 и 1000 л.

Применяют М. для произ-ва тетраметилсвинца, метилцеллюлозы, метилхлорсиланов, в небольших кол-вах – для получения четвертичных аммониевых оснований. Используют как р-ритель при получении бутилкаучука.

$T_{всп} < 0$ °С, т. самовоспл. 632 °С, КПВ 7,6–19,0% (по объему); ПДК 5 мг/м³.

Произ-во в США 375 тыс. т/год (1986).

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты, Справочник, под ред. Л. А. Ошина, М., 1978; Трегер Ю. А., Картанов Л. М., Кристаль Н. Ф., Основные хлорорганические растворители, М., 1984. *Ю. А. Трегер.*

МЕТИЛХЛОРСИЛАНЫ, соед. общей ф-лы $(CH_3)_mSiCl_nH_{4-m-n}$, где m и $n = 1 - 3$ и $m + n \leq 4$. Бесцв. легко подвижные жидкости (см. табл.) с раздражающим запахом. Хорошо раств. в орг. р-рителях. В спектрах ПМР хим. сдвиги атомов Н при атоме Si находятся в области 5–6,5 м. д., хим. сдвиги метильных протонов – при ~0,5–1 м. д.

СВОЙСТВА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Соединение	Мол. масса	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Метилхлорсилан CH_3SiClH_2	80,592	−134	8,7	0,935*	–
Диметилхлорсилан $(CH_3)_2SiClH$	94,618	−111	36	0,855	1,3850
Метилдихлорсилан CH_3SiCl_2H	115,041	−93	40,6	1,105	1,4000
Триметилхлорсилан $(CH_3)_3SiCl$	108,644	−57,7	58	0,858	1,3885
Диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$	129,067	−86	70,2	1,064	1,4055
Метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3	149,489	−90	66	1,275	1,4110

*При −80°С.

По хим. св-вам – типичные *органогалогенсиланы.*

М. получают в пром-сти в реакторах кипящего слоя взаимод. CH_3Cl с измельченным техн. кремнием в присут. 3–5% порошка меди (катализатор) и разл. активирующих и промотирующих добавок (напр., Zn, $ZnCl_2$, Al, Sb, Bi) при т-ре 260–360 °С и давлении 0,3–0,5 МПа. Полученную сложную смесь продуктов ректифицируют. Для увеличения содержания в продуктах р-ции соединений, содержащих связи SiH, к CH_3Cl добавляют HCl или $HSiCl_3$.

Анализируют М. методом ГЖХ. М. сильно раздражают слизистые оболочки глаз, верх. дыхательных путей, кожу. При попадании на кожу вызывают ожоги. ПДК 1–5 мг/м³.

М. – сырье для получения разнообразных мономерных, олигомерных и полимерных кремнийорг. продуктов. Объем мирового произ-ва (без СССР) ок. 300 тыс. т/год (1985).

Лит.: Синтез кремнийорганических мономеров, М., 1961; Хананашвили Л. М., Андрианов К. А., Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 2 изд., М., 1983. *Е. Ф. Бугаренко.*

МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (метоцел, метофас, тилоза, валоцел и др.) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x]$. Наибольшее пром. применение имеет М. с $x = 1,4-2$ (мол.м. 10 000–250 000) – твердое аморфное бесцв. в-во; т.пл. 220–270 °С (с разл.), т-ра потемнения 190–200 °С; плотн. 1,290–1,310 г/см³ (25 °С), насыпная масса 0,3–0,5 г/см³. Раств. в холодной воде (не выше 50 °С), конц. муравьиной и уксусной к-тах, молочной к-те, горячих гликоле, глицерине, полигликолях и их эфирах; нек-рые модифицир. сорта – в ДМСО и ДМФА, смесях низших спиртов с алифатич. хлорированными углеводородами; не раств. в большинстве орг. р-рителей, минер. маслах. В водных р-рах М. совместима с др. водорастворимыми эфирами целлюлозы, синтетич. и прир. полимерами.

Водные р-ры М. псевдопластичны, практически не обладают тиксотропными св-вами, характеризуются резко выраженной зависимостью вязкости от мол. массы и концентрации М., стабильны при pH 2–12 и 20 °С. При 55–56 °С р-ры желатинизируются; ниже этой т-ры гель разрушается. Т-ра желатинизации понижается с повышением мол. массы М. и введением в р-р добавок (таннин, фенол, соли). М. гидролизуется с уменьшением мол. массы в водных р-рах минер. к-т и щелочей в присут. O_2, подвергается ферментативному гидролизу при длит. хранении ее водных р-ров на воздухе. Консерванты р-ров – фенол и его производные, салициловая, сорбиновая, бензойная к-ты, их соли или др. производные. Введение в макромолекулу гидроксиэтильных и гидроксипропильных групп способствует снижению т-ры плавления М., повышению т-ры желатинизации ее водных р-ров, совместимости с орг. р-рителями и солями.

В водных р-рах М. – ПАВ; плотн. 1–10%-ного р-ра при 20 °С 1,0012–1,0245 г/см³; для 0,001–1%-ных р-ров γ 47–55 мН/м (25 °С). Из водных р-ров М. получают пленки с

$\sigma_{раст}$ 60–80 МПа и относит. удлинением 10–15% (20 °С; 50%-ная относит. влажность воздуха). Пластификаторы для пленок – глицерин, гликоли, полигликоли и их эфиры.

М. получают взаимод. целлюлозы с метилхлоридом в присут. NaOH (отношение реакц. способностей групп OH в элементарном звене целлюлозы у атомов C_2, C_3 и C_6 – 3,5 : 1 : 2). Технол. схема включает: получение щелочной целлюлозы обработкой хлопковой или древесной целлюлозы конц. водным р-ром NaOH; взаимод. щелочной целлюлозы с метилхлоридом в автоклаве при 1,2–2,0 МПа; промывку горячей водой, сушку, дробление и упаковку порошкообразного продукта. Препаративно М. может быть получена взаимод. щелочной целлюлозы с диметилсульфатом или метилиодидом, а также целлюлозы с диазометаном или метиловыми эфирами ароматич. сульфокислот.

М. качественно и количественно определяют с помощью хромотроповой к-ты или антрона. Для качеств. определения можно использовать осаждение М. из водных р-ров танином в виде хлопьев. Для количеств. определения содержания групп OCH_3 используют метод Цейзеля.

М. – загуститель красок, пищ. продуктов, пластификатор асбоцементных композиций при экструзионных методах получения строит. конструкций, загуститель и регулятор времени схватывания гипсоцементных штукатурных смесей, стабилизатор водно-жировых фармацевтич. составов, эмульгатор при суспензионной полимеризации винилхлорида и др. мономеров.

Аэрозоли М. взрывоопасны: т.воспл. 360 °С, ниж. КПВ 56 г/м^3. ПДК 10 мг/м^3, в воде рыбохозяйств. водоемов – 2 мг/л.

Мировое произ-во совместно со смешанными эфирами (метоксиэтил-, метилоксипропил-, метилэтилцеллюлозы) превышает 50 тыс. т/год (1982). Впервые М. синтезирована В. Суидой в 1905.

Лит Роговин З А, Химия целлюлозы, М, 1972, с 370–87, Целлюлоза и ее производные, под ред Н Байкла и Л Сегала, пер с англ, т 1, М, 1974, с 419, 475–78, т 2, с 103–15, Прокофьева М В. [и др], «Пластич массы», 1982, № 9, с 13–14 *М В Прокофьева*

МЕТИЛЭТИЛБЕНЗО́ЛЫ (этилтолуолы) $CH_3C_6H_4C_2H_5$, мол м. 120,19. Существует *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеры (соотв. 1-метил-2-этил-, 1-метил-3-этил- и 1-метил-4-этилбензолы) – бесцв. жидкости (см. табл.) с запахом, характерным для ароматич. соединений. Раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, CCl_4, не раств. в воде. М. – типичные ароматич. углеводороды: легко алкилируются, хлорируются, сульфируются, нитруются. Дегидрированием М. получают *метилстиролы* (сомономеры в произ-ве пластмасс). При дегидрировании из 1-метил-2-этилбензола может образоваться индан, превращающийся в инден, к-рый быстро дезактивирует катализатор дегидрирования М.

СВОЙСТВА МЕТИЛЭТИЛБЕНЗОЛОВ

Показатель	*о*-М.	*м*-М	*п*-М
$T_{пл}$, °С	– 80,833	– 95,55	– 62,35
$T_{кип}$, °С	165,153	161,305	161,990
d_4^{20}	0,88069	0,86452	0,86118
n_D^{20}	1,50456	1,49660	1,49500
ε	2,595	2,365	2,265
μ, Кл м	$1,97 \cdot 10^{-30}$	$1,23 \cdot 10^{-30}$	$0,60 \cdot 10^{-30}$
γ, Н/м	0,03019	0,02907	0,02882
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	46,98	46,47	46,35

Смесь М. получают алкилированием толуола этиленом в присут. $AlCl_3$ или H_3PO_4 на кизельгуре либо в присут. алюмосиликата. При алкилировании в присут. $AlCl_3$ получают смесь, содержащую (%) 50–65 *м*-М., 40–30 *п*-М. и 10–5 *о*-М. В продуктах каталитич. риформинга бензиновых фракций находится до 15% по массе ароматич. углеводородов C_9, содержание М. в к-рых составляет ~40%. Индивидуальные М. можно выделить из смеси ароматич. углеводородов сульфированием (соотношение скоростей сульфирования *м*-М. и *п*-М. в пределах 2–6) с послед. гидролизом (соотношение скоростей гидролиза сульфокислот *м*-М. и *п*-М. составляет 16), а также низкотемпературной кристаллизацией.

Для М. ПДК 50 мг/м^3.

Лит Сулимов А Д, Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья, М, 1975, с 213–16, Kaeding W W, Barrie G C, Wu M M, «Catal Rev. Sci Eng.», 1984, v. 24, N 3–4, p 597–612 *В Я Данюшевский*

МЕТИЛЭТИЛКЕТО́Н (2-бутанон) $CH_3COC_2H_5$, мол.м. 72,12; бесцв. легколетучая жидкость с запахом, напоминающим запах ацетона; т.пл. –86,3 °С, т.кип. 79,6 °С, 30 °С/119 мм рт.ст.; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,3788; давление паров при 20 °С ~ 9,5 кПа; $\Delta H_{исп}$ 4,27 кДж/г; р-римость в воде 26,8% по массе при 20 °С (при 90 °С – 16%), воды в М. – 12,5%; образует азеотропную смесь с водой (т.кип. 73,41 °С; 88,7% по массе М.); смешивается с орг. р-рителями.

Обладает всеми хим. св-вами, характерными для алифатич. *кетонов*.

В пром-сти М. получают из бутенов, содержащихся в бутан-бутиленовой фракции газов переработки нефти. Первая стадия – гидратация бутенов 70–85%-ной H_2SO_4 при 30–40 °С и давлении ~ 0,1 МПа в 2-бутанол с промежут. образованием 2-бутилсульфата $CH_3CH(OSO_3H)C_2H_5$. 2-Бутанол выделяют ректификацией и превращают в М. дегидрированием при 400–500 °С (кат. – ZnO на пемзе, цинк-медный) или окислит. дегидрированием при 500 °С в присут. Ag на пемзе. Селективность гидратации бутенов составляет 80–85%, дегидрирования 2-бутанола – ок. 99%, окислит. дегидрирования – 85–90%. Недостатки процесса: образование большого кол-ва сточных вод на стадии гидратации, высокие энергозатраты, связанные с необходимостью концентрирования H_2SO_4 (разбавляется при гидратации до 35%-ной). Разработаны и внедрены (Япония, ФРГ) процессы прямой гидратации бутенов с использованием гетерополикислот и сульфокатионитов в качестве катализаторов, не имеющие указанных недостатков. Перспективно получение М. окислением бутенов на гомогенном кат. – водном р-ре соли Pd и обратимо действующего окислителя (напр., фосфорномолибденванадиевой гетерополикислоты). В лаб. условиях М. можно получить дегидрированием 2-бутанола.

Для идентификации М. синтезируют его производные – семикарбазон (т.пл. 148 °С) и 2,4-динитрофенилгидразон (т.пл. 115 °С).

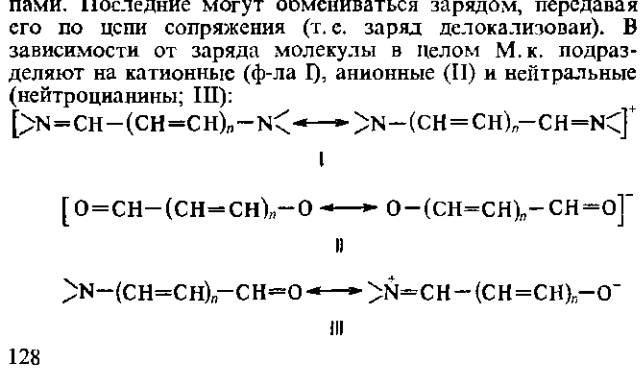
Применяют М. как р-ритель для перхлорвиниловых, нитроцеллюлозных, полиакриловых лакокрасочных материалов и клеев, типографских красок, депарафинизации смазочных масел и обезмасливания парафинов (удаление смеси масла и низкоплавкого парафина); как промежут. продукт в произ-ве пероксида М. (отвердитель полиэфирных смол), *втор*-бутиламина, оксима М. (антиоксидант) и др.

Т. всп. –2,2 °С, КПВ 1,97–10,2%. Раздражает слизистые оболочки глаз, носа, горла; ПДК 200 мг/м^3.

Мировое произ-во М. ~ 800 тыс. т/год (1982).

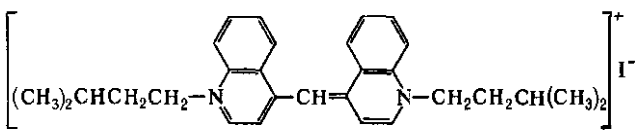
Лит Чернышкова Ф А, Мушенко Д В, «Ж прикл химии», 1980, т 53, в 11, с 2483–95, Матвеев К И, Кожевников И В, «Кинетика и катализ», 1980, т 21, в 5, с 1189–98 *Ф А Чернышкова*

МЕТИ́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ (полиметиновые красители), содержат в молекуле метиновые группы —CH= (свободные или замещенные), образующие цепь сопряженных двойных связей с нечетным числом углеродных атомов между концевыми электронодонорной и электроноакцепторной группами. Последние могут обмениваться зарядом, передавая его по цепи сопряжения (т.е. заряд делокализован). В зависимости от заряда молекулы в целом М.к. подразделяют на катионные (ф-ла I), анионные (II) и нейтральные (нейтроцианины; III):

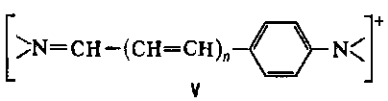


Практич. значение в пром-сти имеют в осн. катионные и нейтральные М. к.

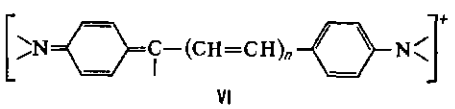
Строение М. к. разнообразно, классификация их сложна. В зависимости от числа метиновых групп в открытой цепи различают моно-, ди-, ..., полиметинцианиновые красители, в зависимости от числа виниленовых групп (—CH=CH—)–карбоцианиновые красители (одна группа), ди-, трикарбоцианиновые и т. д. По названию первого синтезированного М. к. «цианин» (от греч. цианос–синий; ф-ла IV) долгое время все М. к. называли цианиновыми. С появлением разнообразных типов М. к. это наименование осталось только для группы красителей, содержащих на обоих концах метиновой цепи ароматич. гетероциклы (напр., как у красителя IV). Наименования почти всех прочих групп образуют прибавлением к слову цианиновый (или цианин) приставки, характеризующей их отличия. Так, гемицианинами называют М. к., у к-рых только один концевой атом азота включен в ароматич. гетероцикл. М. к., у к-рых несущие заряд концевые атомы непосредственно связаны с метиновой цепью, как в ф-лах I–III, наз. стрептоцианиновыми. Если между метиновой цепью и одной концевой группой включено ароматич. кольцо, то эти фенилоги стрептоцианинов относят к аминоарилнаминовым красителям (ф-ла V), а если и второй концевой атом отделен арилом,–то к ди- или триарилметановым красителям и их винилогам (VI; см. также *Арилметановые красители*).



IV

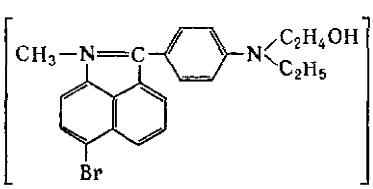


V



VI

Число метиновых групп указывают приставкой к групповому названию красителя, напр. монометинцианиновый, диметингемицианиновый, полиметинцианиновый. Нульметиновыми (или апоцианиновыми) наз. такие гемицианиновые красители, у к-рых фенильная группа непосредственно примыкает к азотсодержащему гетероциклу, напр. синий краситель (ф-ла VII).



VII

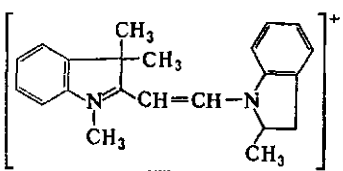
К М. к. относятся также красители, у к-рых одна или неск. групп —CH= заменены атомами —N=, поскольку при такой замене сохраняются сопряжение связей, делокализация заряда и обусловленные этим физ.-хим. характеристики. В групповые наименования красителей тогда включают приставки моноаза-, диаза- и т. д.

Помимо указанной классификации, отдельные группы М. к. иногда наз. исходя из хим. признаков, напр. гидразоновые, триазеновые.

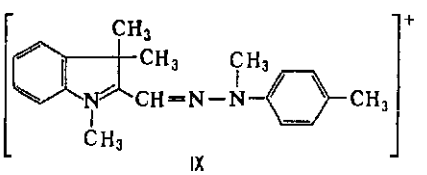
М. к. могут иметь любые цвета (от желтых до зеленых), отличаются яркими оттенками (т. е. у них узкие спектральные полосы поглощения). Цвет зависит от структуры, а в каждом из типов он углубляется при удлинении метиновой цепи, а также часто при замене групп —CH= на атомы —N=. Для всех М. к. характерна высокая интенсивность окраски: молярный коэф. экстинкции у простейших представителей 30 000, а при удлинении цепи может достигать 250 000, причем он имеет наиб. значения у симметричных красителей, т. е. содержащих одинаковые концевые группы.

М. к. устойчивы к действию восстановителей, а при обработке окислителями разрушаются. К-тами обесцвечиваются вследствие протонирования донорной группы, причем при нейтрализации окраска восстанавливается. Под действием щелочей могут образовываться карбинольные основания, к-рые в большинстве случаев нестабильны и разлагаются с расщеплением метиновой цепи; при щелочных обработках более стабильны М. к. с короткими метиновыми цепями. Высокой светостойкостью обладают гл. обр. нуль-, моно-, ди- и триметиновые красители.

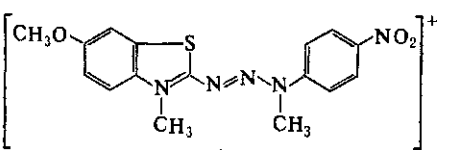
Ниже перечислены наиб. практически важные группы катионных М. к. (приведены простые примеры, назван цвет красителя; в ф-лах не указаны сопутствующие анионы): енаминовый (желтый; VIII); гидразоновый (желтый; IX); триазеновый (желтый; X); фенилоги гемицианиновых, среди к-рых нульметиновый (синий; VII) и стириловый (розовый; XI), диазастириловый (синий; XII); триметинцианиновые и их азааналоги [напр., розовый (XIII) и желтый (XIV)]:



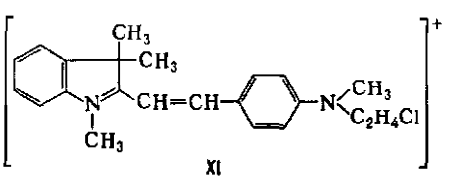
VIII



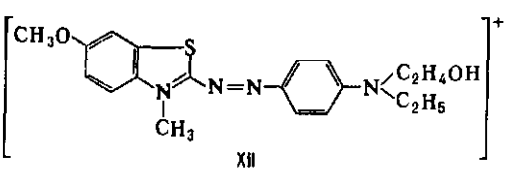
IX



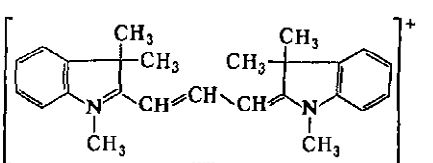
X



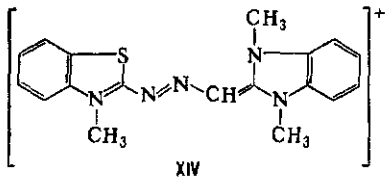
XI



XII

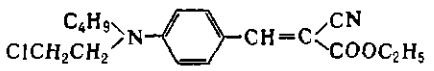


XIII

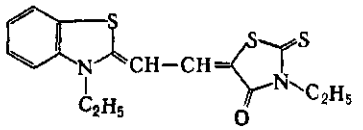


XIV

Среди нейтральных практич. значение имеют красители как с открытыми концевыми группировками (ф-ла XV), так и с циклическими (т. наз. мероцианиновые; XVI).



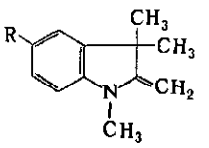
XV



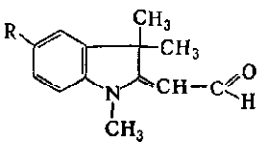
XVI

Известны также нейтроцианины, содержащие сульфогруппы, что позволяет применять их как кислотные красители, или имеющие в боковой цепи четвертичную аммонисвую группу (их используют как катионные красители).

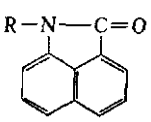
Получают М. к. взаимод. активной метиленовой (или метильной) группы одного компонента с карбонильной группой второго компонента. В качестве первого компонента чаще всего используют основание Фишера (ф-ла XVII; R = H), цианоуксусный эфир либо малонодинитрил, индолы, ароматич. амины, 2-метилпроизводные бензотиазола и бензимидазола, а в качестве второго – альдегид Фишера (XVIII; R = H) или др. гетероциклич. альдегиды, N-алкилнафтостирил (XIX), N,N-диалкиламинобензальдегиды.



XVII



XVIII



XIX

Ди- или триазаметиновые красители синтезируют азосочетанием с послед. алкилированием образовавшегося азосоединения, моноазаметиновые красители – взаимод. нитрозосоединений с перечисленными выше соединениями, содержащими активную метиленовую группу.

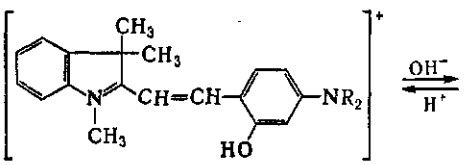
Мн. катионные М. к. используют для крашения *полиакрилонитрильного волокна*, имеющего в составе полимера кислотные группы. Введение таких групп в полиэфиры и полиамиды позволяет применять для крашения соответствующих волокон нек-рые типы катионных М. к. (в частности, гемицианиновые) и получать светостойкие окраски. Катионные М. к. используют также для крашения натуральной кожи, приготовления чернил, штемпельных красок и копировальных бумаг (см. также *Катионные красители*). Карбинольные основания, образующиеся при действии щелочей на нек-рые катионные М. к., используют в виде микрокапсул в произ-ве бесцв. копировальных бумаг.

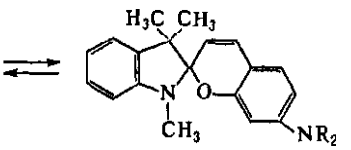
Нейтроцианиновые красители нерастворимы в воде; их применяют как *дисперсные красители* для крашения полиэфирных, полиамидных и ацетатных волокон, а также разд. пластмасс.

Почти все М. к. сообщают галогеносеребряным фотографич. эмульсиям дополнит. чувствительность в области видимых или ИК лучей (вплоть до 1500 нм). Это определило их большую роль как оптич. сенсибилизаторов в фотографии. Максимум сенсибилизации обычно приходится на лучи с длиной волны несколько большей, чем максимум поглощения самого красителя (см. также *Сенсибилизация оптическая*).

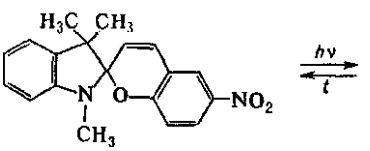
Нек-рые монометинцианины и их азааналоги – оптич. отбеливатели, т. к. они бывают бесцветны и довольно сильно флуоресцируют.

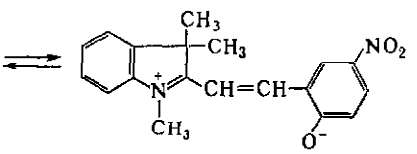
Стириловые красители, получаемые конденсацией гетероциклов, содержащих активную метиленовую группу (напр., ф-лы XVII) с *о*-гидроксибензальдегидами, в щелочной среде переходят в бесцв. спиропираны:





Эти красители используют в произ-ве бесцв. копировальных бумаг. При произ-ве таких бумаг на их пов-сти наносят микрокапсулы из очень тонких пленок, заполненных бесцв. формой красителя, а также каолин, силикагель или др., обладающие слабокислыми св-вами. Под мех. воздействиями капсулы раздавливаются и бесцв. форма красителя переходит в окрашенную. Подобные спиропираны, содержащие вместо аминогруппы нитрогруппу, фотохромны: окраска возникает при УФ облучении и исчезает в темноте (быстрее при нагр.):





Их применяют в составе пленок, используемых в устройствах для фотозаписи информации (см. *Фотохромизм*).

Лит.: Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 1305–56; т. 4, Л., 1975, с. 163–319; Киприанов А. И., Вербовская Т. М., «Ж. орган. химии», 1965, т. 1, в. 1, с. 13–20; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984, с. 105–27; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 16, Weinheim, 1978, S. 635–69.

И. А. Уролов.

МЕТИОНИН (2-амино-4-метилтиобутановая к-та, Met; M) $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, мол.м. 149,21; бесцв. кристаллы со специфич. неприятным запахом. Для L-, D- и D,L-М. т.пл. соотв. 280–282, 200–240 и 281 °С (все изомеры плавятся с разл.); для L-М. и D-М. $[\alpha]_D^{20}$ соотв. +23,7° и −23,7° (концентрация 5 г в 100 мл 5 н. HCl); раств. в воде, ограниченно – в этаноле, не раств. в спиртах, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле. При 25 °С для L-М. pK_a 2,28 ($COOH$) и 9,21 (NH_2); pI 5,74.

По хим. св-вам М.– алифатич. *α-аминокислота*. При восстановлении М. с помощью HI в присут. красного фосфора образуется 2-амино-4-меркаптобутановая к-та (гомоцистеин). В мягких условиях М. окисляется до метионинсульфоксида; H_2O_2, $HClO_4$ и др. сильные окислители окисляют М. до метионинсульфона. При синтезе из М. пептидов для защиты γ-метилтиогруппы остатка М. ее окисляют до сульфоксида, к-рый по окончании синтеза м. б. восстановлен меркаптоэтанолом.

L-М.– необходимый компонент пищи для человека и животных (незаменимая кодируемая аминокислота). Встречается во всех организмах в составе молекул белков и пептидов, входит в состав опиоидного пептида энкефалина; особенно богат М. казеин. М. играет важную роль в биосинтетич. метилировании.

Организмы способны усваивать как L-М., так и D-М. При этом D-М. превращается в 2-оксо-4-метилтиобутановую к-ту, к-рая аминируется с обращением конфигурации. Биосинтез М.: из 2-амино-4-гидроксибутановой к-ты (гомосерина) через гомоцистеин; распадается в организме до 2-оксобутановой к-ты или до гомосерина.

Выделяют М. из гидролизатов казеина. Пром. синтез обычно осуществляют из 3-метилтиопропионового альдегида. В спектре ПМР L-М. в D_2O хим. сдвиги (в м. д.) 3,865 (α-H); 2,17 (β-H); 2,649 (γ-H); 2,141 (ε-H).

S-Метилированный L-М. (*метионинметилсульфонийхлорид*, или активный М.) – витамин для млекопитающих и человека. L-М. применяют для обогащения кормов и пищи, а также как лек. ср-во для лечения и предупреждения заболеваний и токсич. поражений печени, лечения атеросклероза; используют для синтеза пептидов. Специфич. расщепление пептидных связей по остаткам М. при обработке бромцианом используют при определении первичной структуры белков. Колориметрич. определение М. основано на образовании окрашивания при действии нитропруссида Na в сильнощелочной среде. Впервые L-М. выделен из казеина в 1922 И. Мюллером. Его мировое произ-во ок. 150 т/год (1982). *В. В. Баев.*

МЕТИОНИНМЕТИЛСУЛЬФОНИЙХЛОРИ́Д (S-метилметионинсульфонийхлорид, витамин U) $[(CH_3)_2\overset{+}{S}CH_2CH_2CH(NH_2)COOH]\,Cl^-$, мол.м. 199,70; бесцв. кристаллы сладковатого вкуса; т.пл. 134–135 °С (с разл.); раств. в воде, не раств. в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе и бензоле; очень гигроскопичен (при относит. влажности 74% и т-ре 26 °С содержание гигроскопич. влаги 62%); на свету неустойчив. В кислой среде М. распадается на метионин и метилхлорид, в нейтральной и щелочной – на гомосерин $HOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ и диметилсульфид. Период полураспада при 90 °С и pH 1, 7 и 11 составляет соотв. 25 ч, 50 мин и 11–17 мин.

М. содержится в овощах, гл. обр. в зеленых частях растений; содержание на 100 г сухого продукта (суммарно с др. солями метионинметилсульфония) колеблется от 5–6 до 100–150 мг, уменьшаясь в ряду: спаржа > кочанная капуста > незрелые томаты > сельдерей (стебли) > листья чая.

Синтез солей метионинметилсульфония в растениях происходит путем метилирования метионина *S-аденозилметионином*. Биол. значение этой р-ции состоит, по-видимому, в том, что очень неустойчивый S-аденозилметионин (метилирующий агент в биохим. р-циях) превращается в более устойчивый М., выполняющий те же ф-ции.

В пром-сти М. получают метилированием метионина метилхлоридом (в водной среде при 50–60 °С и 1,5 ГПа) или смесью метанола и конц. H_2SO_4 (при 120–125 °С). Выход М. в обеих р-циях ок. 90%. Применяют М. при язве желудка и двенадцатиперстной кишки, хронич. гастрите и гастралгии. В строгом смысле слова М. не относится к витаминам, т. к. необходимость его для человека и животных не доказана.

Количеств. анализ М. основан на разложении его в горячем водном р-ре щелочи с выделением эквимолярного кол-ва диметилсульфида, к-рый определяют с помощью газожидкостной хроматографии.

Лит.: Витамин U (S-метилметионин). Природа, свойство, применение, М., 1973. *И. А. Рубцов.*

п-МЕТОКСИАЦЕТОФЕНО́Н (*п*-ацетианизол) $п\text{-}CH_3OC_6H_4COCH_3$, мол.м. 150,17; бесцв. кристаллы с запахом цветов гелиотропа и боярышника; т.пл. 38–39 °С, т.кип. 258–263 °С; d_4^{41} 1,018; n_D^{20} 1,5470; давление пара 0,23 Па (20 °С); легко раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде. Содержится в *бобровой струе*. Получается ацетилированием анизола уксусным ангидридом в присут. $FeCl_3$. Применяют при составлении парфюм. композиций и мыльных отдушек (в мыле очень устойчив) и в качестве заменителя более дорогих гелиотропина и анисового альдегида. Т.всп. 121 °С, т. самовоспл. 487 °С, КПВ 0,56–5,09% по объему, температурные пределы взрываемости 120–165 °С. $ЛД_{50}$ 1,72 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

pH-МЕ́ТРИЯ, совокупность потенциометрич. методов определения *водородного показателя* pH. Они основаны на измерении эдс гальванич. элемента, состоящего из индикаторного электрода, обратимо реагирующего на изменение активности a_H ионов водорода, и *электрода сравнения* (насыщенного каломельного или хлорсеребряного). Последний обычно погружают в р-р электролита, к-рый соединен с исследуемым р-ром солевым мостиком – трубкой, заполненной насыщ. р-ром KCl.

Индикаторным может служить водородный электрод, к-рый представляет собой покрытую платиновой чернью платиновую пластинку, погруженную в р-р к-ты, насыщенный газообразным водородом. При парциальном давлении водорода $p_{H_2} = 1$ атм (101,3 кПа) и активности ионов H_3O^+ $a_{H_3O^+} = 1$ потенциал этого электрода принят за нуль при любой т-ре (стандартный водородный электрод). В соответствии с ур-нием $H^+ + e \rightleftarrows {}^1/_2H_2$ потенциал водородного электрода $E = -0{,}0591\,pH$ (В) при 25 °С. Водородный электрод пригоден для определения pH в интервале от 0 до 14. Для практич. работы он не удобен из-за относительно сложной конструкции, довольно быстрого отравления платины, необходимости получения электролитически чистого H_2 и невозможности измерения pH в присут. окислителей, восстановителей и ионов тяжелых металлов. Поэтому обычно применяют др. электроды, обратимые относительно ионов H^+, – сурьмяный, хингидронный и стеклянный, потенциалы к-рых отсчитывают от потенциала стандартного водородного электрода (водородная шкала потенциалов).

Сурьмяный электрод изготавливают из чистой металлич. Sb. Согласно ур-нию $Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O$, потенциал сурьмяного электрода $E = E' + (RT/F)\ln a_{H^+}$, где E' – экспериментально определяемая константа, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра, F – число Фарадея. Показания прибора с использованием этого электрода стабильны, погрешности измерений не превышают ±0,2 pH в интервале pH 3–10; электрод пригоден для измерения pH в отсутствие окислителей, H_2S и ионов тяжелых металлов; при этом необходимо контролировать т-ру р-ра.

Хингидронный электрод представляет собой гладкий платиновый электрод, погруженный в исследуемый р-р, насыщенный хингидроном – молекулярным комплексом 1 : 1 хинона (Q) и гидрохинона (H_2Q). В соответствии с ур-нием $Q + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2Q$ потенциал электрода $E = E^0_{Q/H_2Q} + (RT/2F)\ln(a_Q a^2_{H^+}/a_{H_2Q})$. Так как $(a_Q/a_{H_2Q}) = 1$, то $E = E^0_{Q/H_2Q} + (RT/F)\ln a_{H^+}$. Последнее ур-ние справедливо в интервале pH 1–8; при pH > 8 отношение a_Q/a_{H_2Q} не является постоянной величиной вследствие окисления хинона растворенным O_2. Хингидронным электродом нельзя пользоваться в щелочной среде, в присут. окислителей, восстановителей, аминов, NH_3 и солей аммония. Достоинство этого электрода – низкое электрич. сопротивление, что позволяет применять для измерения pH простую электрич. схему (см. рис. в ст. *Потенциометрия*).

Наиб распространен стеклянный электрод, к-рый представляет собой тонкостенный шарик из стекла спец состава (напр, 72% SiO_2, 8% CaO, 20% Na_2O), припаянный к стеклянной трубке Внутрь шарика наливают 0,1 М р-р HCl и погружают в него хлорсеребряный электрод (серебряная проволока в насыщ р ре AgCl)–внутр электрод сравнения Чувствительной к ионам H^+ является только стеклянная мембрана на кончике электрода, к-рую предварительно хорошо вымачивают в 0,1 М р-ре HCl Потенциал стеклянного электрода определяется ур-нием $E = \text{const} + 0{,}0591 \lg a_{H^+}$ в широком интервале pH, протяженность к рого зависит от сорта стекла Состав стекла, применяемого для изготовления мембраны, влияет на величину константы равновесия (K_{H-M}) обмена между ионами H^+ в слое гидратированного геля на пов-сти мембраны и ионами щелочных металлов в р-ре Большинство электродов не способны различать ионы H^+ и ионы Na^+, K^+, Li^+ при pH > 11, но есть электроды, дающие правильные результаты вплоть до pH 14 Недостаток стеклянного электрода – нестабильность во времени т наз потенциала асимметрии (входит в величину const), обусловленного неравноценностью внеш и внутр пов-сти стеклянной мембраны Поэтому необходимо периодически градуировать электрод по буферным р-рам с известным pH (см ниже) Потенциал стеклянного электрода устанавливается очень быстро, погрешность измерения pH в интервале 2–10 составляет ±0,05 pH Не мешают растворенные газы, окислители, восстановители, белки Мешают дегидратирующие в-ва, концентрир р-ры щелочей и к-т Неправильные результаты получаются в р-рах с низкой буферной емкостью, напр в водс Стеклянный электрод пригоден для измерения pH не только р-ров, но и эмульсий, суспензий, паст В зависимости от назначения его размеры варьируют в широких пределах Есть электроды, позволяющие измерять pH весьма малых объемов (~0,02 мл)

Стеклянный электрод обладает высоким электрич сопротивлением (10^7–10^8 Ом), поэтому для измерения его потенциала необходим спец прибор – pH-метр, к-рый представляет собой электронный вольтметр с высоким входным сопротивлением или потенциометр с электронным усилителем (вместо гальванометра) В последнем случае усиленный на неск порядков ток в цепи с исследуемым элементом можно детектировать грубым миллиамперметром

Для измерения pH стеклянный электрод и электрод сравнения (каломельный) погружают сначала в буферный р-р с известным $pH_{ст}$ (т наз pH-стандарт) и настраивают pH-метр на величину pH этого р-ра Затем электроды промывают и переносят в исследуемый р-р с pH_x, при этом $pH_x = pH_{ст} + [(E_x - E_{ст})F/2{,}303RT]$, где E_x и $E_{ст}$ – соответствующие потенциалы стеклянного электрода Для удобства шкалу pH-метра градуируют в единицах pH и снабжают спец устройством для контроля т-ры р-ра (чтобы регулировать величину $2{,}303RT$)

Для градуирования стеклянного электрода в качестве pH-стандартов рекомендованы насыщ р-р тартрата K, 0,05 М р-р бифталата K, смесь 0,05 М р-ра KH_2PO_4 и 0,025 М р-ра Na_2HPO_4, смесь 0,008695 М р-ра KH_2PO_3 и 0,03043 М р-ра Na_2HPO_4, 0,01 М р-р $Na_2B_4O_7$ При 25 °C величины pH этих р-ров равны 3,56, 4,01, 6,87, 7,41, 9,18 соответственно Причем pH будет иметь одно и то же значение независимо от того, какой из pH-стандартов был взят при градуировке электрода

Хотя измеренные pH-метром значения pH равны $-\lg a_{H_3O^+}$ только для очень разбавленных водных р-ров, тем не менее эти величины служат полезной характеристикой кислотности р-ров, в т ч и неводных При замене воды неводным р-рителем увеличивается электрич сопротивление р-ра, становится менее воспроизводимым потенциал электрода, поэтому рекомендуется рассматривать каждый р-ритель как независимую систему с собственной шкалой кислотности, протяженность к-рой определяется величиной константы автопротолиза р-рителя

pH-Метрию применяют для контроля разл технол процессов, в лаб исследованиях и т д

Лит Бейтс Р Определение pH Теория и практика пер с англ Л 1968, Никольский Б М Матерова Е А Ионоселективные электроды, Л 1980, с 114 Мейтис Л Введение в курс химического равновесия и кинетики, пер с англ М 1984 с 365

Г В Прохорова

МЕТРОЛО́ГИЯ ХИМИ́ЧЕСКОГО АНА́ЛИЗА (от греч metron – мера и logos – слово, учение), учение о мат обработке результатов хим анализа Осн особенность аналит определений состоит в том, что их результат зависит от общего хим состава и физ св-в анализируемого объекта (т наз матричный эффект) Поэтому, напр, методику определения Cu в стали нельзя использовать для определения Cu в руде Кроме того, анализ, как правило, многостадийный процесс Сначала обычно отбирают пробу, часто эту пробу разлагают (вскрывают), затем иногда следует разделение компонентов, концентрирование и др операции Заключит стадия анализа включает измерения аналит сигнала – физ величины (напр, интенсивности спектр линий, силы электрич тока), с к-рой корреляционно связано содержание определяемого компонента, и расчет – переход от значения сигнала к содержанию Каждая из стадий характеризуется своей погрешностью, к-рая входит в общую погрешность анализа

Аналит определения редко бывают прямыми, чаще искомое значение содержания находят косвенно по его зависимости от двух или большего числа величин, найденных прямыми измерениями Связь между аналит сигналами и содержанием компонентов наз градуировочной характеристикой, к-рая м б представлена в виде ф-л (градуировочная ф ция), графиков или таблиц Значение первой производной градуировочной ф-ции при данном содержании определяемого компонента наз коэф чувствительности S, или чувствительностью

Метрологич характеристики анализа – погрешность (при условно принятой доверит вероятности), воспроизводимость, правильность, ниж граница определяемых содержаний и предел обнаружения – имеют смысл только для данной методики, в к-рой подробно описаны все операции и условия анализа Область содержаний компонента, в к-рой применима данная методика, наз диапазоном определяемых содержаний

Погрешность отдельного результата анализа $\Delta = C - a$, где C – среднее результатов n параллельных определений, a – истинное содержание или, поскольку оно обычно неизвестно, т наз действительное содержание, напр аттестованное значение содержания определяемого компонента, приведенное в паспорте стандартного образца Погрешность можно выражать отношением Δ/a или Δ/C (в долях от единицы или в процентах)

Воспроизводимость характеризует случайное рассеяние результатов Иногда в случае рассеяния результатов, полученных по данной методике в максимально близких условиях, напр при параллельных определениях, когда интервал времени получения результатов соизмерим с длительностью единичного определения, используют термин «сходимость», а для характеристики близости результатов анализа, полученных в разных условиях (разл исполнители, аппаратура, разные периоды времени и т д), – термин «воспроизводимость» Рассеяние результатов анализа, полученных в разных лабораториях, характеризуется межлабораторной воспроизводимостью, накопление таких данных позволяет формировать производств нормы Количественно воспроизводимость оценивают стандартным (средним квадратичным) отклонением $s = \sqrt{\sum (C_i - \overline{C})^2/(n-1)}$ или дисперсией $V = s^2$ Здесь C_i – результаты отдельных определений, n – число этих результатов, $\overline{C}$ – среднее арифметическое n результатов Часто пользуются относит стандартным отклонением $s_r = s/C$ (в долях единицы), эта же величина в % наз коэф вариации v Значение s и s_r заметно изменяются при изменении C в широком диапазоне В области определяемых содержаний, близких к их ниж границе,

зависимость $s = f(C)$ удается представить линейным ур-нием $s = s_0 + b_1 C$ (где s_0 – стандартное отклонение в холостом опыте), в области бо́льших содержаний – ур-нием $\lg s = \lg A + B \lg C$ или $\lg s_r = \lg A - (1 - B) \lg C$, где A и B – константы. Для хорошо отработанных методик B часто приближается к 0,5, тогда дисперсия $s^2 = A^2 C$. В узком диапазоне определяемых содержаний можно считать s постоянным. В техн. документации стандартное отклонение нормируют в зависимости от содержания обычно в виде таблиц, разбивая весь диапазон определяемых содержаний на небольшие интервалы.

В случае косвенных аналит. определений $C = \varphi(x, y, ..., z)$, где $x, y, ..., z$ – результаты прямых измерений. Если они не зависят друг от друга, за оценку действительного значения содержания принимают $\overline{C} = \varphi(\overline{x}, \overline{y}, ..., \overline{z})$, где $\overline{x}, \overline{y}, ..., \overline{z}$ – средние арифметич. значения результатов соответствующих прямых измерений. Если разложить нелинейную ф-цию $\varphi(x, y, ..., z)$ в ряд Тейлора и ограничиться членами первого порядка, то получится оценка дисперсии результата анализа:

$$s_C^2 = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 s_{\overline{x}}^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 s_{\overline{y}}^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 s_{\overline{z}}^2.$$

Это т. наз. закон накопления (распространения) погрешностей. В случае зависимых величин при расчете учитывают корреляцию между ними.

Экспериментально найденное стандартное отклонение и знание закона распределения результатов в рассматриваемой совокупности позволяют выражать результат очередного анализа в виде доверительного интервала для условно принимаемой доверит. вероятности P (обычно $P = 0{,}95$), т. е. интервала, в к-ром с данной вероятностью находится истинное значение определяемой величины. Распределение результатов количеств. анализа обычно аппроксимируют законом нормального распределения плотности вероятности. Для того чтобы установить, что распределение результатов не противоречит нормальному закону, рекомендуют разл. статистич. критерии согласия. Дифференциальная форма нормального закона распределения в нормированном и центрированном виде: $f(u) = e^{-u^2/2}/\sqrt{2\pi}$, где $u = (C - \mu)/s$, μ – мат. ожидание случайной величины C. Интегральная ф-ция распределения $F(u) = \int_{-\infty}^{c} f(C)\,dC$ табулирована, что позволяет легко рассчитывать доверит. интервал для заданной доверит. вероятности.

Когда обрабатывают ограниченные по объему выборки из нормальной совокупности, используют спец. t-распределение, в к-ром квантиль $t = (\overline{C} - a)\sqrt{n}/s$, где $\overline{C}$ – среднее из n параллельных определений, s – оценка стандартного отклонения, найденная из n параллельных определений. Пользуясь табулированным t-распределением, оценивают доверит. интервал, к-рый с доверит. вероятностью P включает неизвестное действит. содержание $a = \overline{C} \pm (t_{P,f} s/\sqrt{n})$, где f – число степеней свободы ($f = n - 1$). Если для оценки s была использована выборка объема $m > n$, полученная в таких же условиях, то для нахождения табличного значения t принимают $f = m - 1$, а в знаменателе приведенного выше выражения остается $\sqrt{n}$.

Для сопоставления характеристик воспроизводимости результатов анализа, полученных по разным методикам, пользуются F-распределением: $F = s_1^2/s_2^2$, где s_1^2 и s_2^2 – дисперсии результатов двух сравниваемых методик ($s_1 > s_2$). Если найденное из эксперимента значение F превышает табличное $F_{f_1, f_2, P}$, различие сравниваемых дисперсий считают значимым с доверит. вероятностью P.

Для хим. анализа имеет значение также распределение Пуассона $P_m = \mu^m e^{-\mu}/m!$, где P_m – вероятность появления целочисленного значения m, μ – мат. ожидание и совпадающая с ним по величине дисперсия. По этому закону распределяются результаты измерений аналит. сигналов в виде целочисленных значений, напр. число импульсов в рентгеноспектральном или радиохим. методе анализа.

Для нек-рых методов и условий анализа, напр. при определении следов, закон распределения результатов может отличаться от нормального и оставаться невыясненным. В этом случае для оценки значения доверит. интервала используют т. наз. непараметрич. статистику. Напр., для неизвестного симметричного закона распределения используют неравенство Чебышева в виде $P\{|C_i - a| \geqslant ks\} \leqslant [2/3k]^2$, где $k > 0$. Доверит. интервал ($\pm ks$) для той же вероятности получается более широким, чем в случае нормального распределения.

В хим. методах анализа применяется специфич. характеристика случайного рассеяния результатов – расхождение результатов параллельных определений (чаще всего двух) между собой – размах варьирования $R_n = C_{max} - C_{min}$. При нормальном распределении результатов средний размах $\overline{R}_n = d_{n,m} s$, где $d_{n,m}$ – табулированный коэф., n – число параллельных определений, между к-рыми наблюдается размах, m – число образцов в выборке; напр., для расхождения двух параллельных определений при $m \geqslant 10$ $\overline{R}_2 = 1{,}13s$. Допустимые расхождения параллельных определений – верх. граница размаха при фиксированной доверит. вероятности P: $R_{B,n,P} = \omega_{n,q} s$, где $\omega_{n,q}$ – табулированный коэффициент.

Правильность характеризует систематич. погрешность – систематич. смещение результатов от действит. значения. Для оценки правильности используют разные способы (анализ образца разл. методами, межлаб. анализ, теоретич. расчет и др.). Один из них – анализ стандартных образцов или синтетич. образцов сравнения. При этом, поскольку систематич. погрешности всегда выявляются на фоне случайных, по существу решают вопрос о незначимости расхождения между найденным $\overline{C}$ и паспортным содержанием a компонента: $[|\overline{C} - a|\sqrt{n}/s] < t_{P,f}$, где $t_{P,f}$ – табличный коэф. Стьюдента для принятой вероятности P и числа степеней свободы $f = m - 1$, m – число определений, по к-рым найдено s. В этом простейшем способе расчета подразумевается, что погрешностью аттестации или синтеза можно пренебречь. Для заключения о правильности результатов, получаемых по данной методике, т. е. о незначимости суммарной систематич. погрешности, предпочтительнее использовать неск. стандартных образцов в пределах диапазона определяемых содержаний. Стандартные образцы с содержанием определяемого компонента C_{co} анализируют, строят прямую $\overline{C} = A + BC_{co}$, где A характеризует постоянную, или аддитивную, составляющую систематич. погрешности, а величина $(B - 1)C_{co}$ – пропорциональную, или мультипликативную, составляющую; оценивают наличие систематич. погрешности, проверяя значимость неравенств $|A| > 0$, $|B - 1| > 0$ с учетом корреляции A и B между собой.

В другом способе (особенно удобном для методик, связанных с растворением пробы) для нахождения A и B используют вариацию аналит. навесок и добавки. Для двух навесок (напр., в соотношении по массе 1 : 2) можно записать $\overline{C}_1 = A + BC_{ист}$ и $\overline{C}_2 = A + 2BC_{ист}$, где $\overline{C}_1$ и $\overline{C}_2$ – усредненные результаты анализа для двух разных навесок одного образца; $C_{ист}$ – истинное содержание определяемого компонента в образце. Тогда $A \approx 2\overline{C}_1 - \overline{C}_2$. Для оценки B анализируют несколько одинаковых навесок, но в часть из полученных р-ров добавляют определяемый компонент в кол-ве $C_0 \approx \overline{C}_3$. Тогда $\overline{C}_3 = A + BC_{ист}$, $C_4 = A + B(C_{ист} + C_0)$, откуда $B \approx (\overline{C}_4 - \overline{C}_3)/C_0$.

В инструмент. методах анализа твердых проб важный показатель правильности и воспроизводимости – остаточная дисперсия s_0^2 экспериментально найденного аналит. сигнала относительно градуировочной ф-ции $y = F(C)$, то есть $s_0^2 = \Sigma[Y_i - F(C_i)]^2/f$, где f – число степеней свободы. Во мн. случаях причина рассеяния точек относит. градуировочной линии – неучтенный матричный эффект. При этом наблюдается значимое превышение остаточной дисперсии над дис-

персией воспроизводимости, что указывает на возможную систематич. погрешность.

Точность–качеств. характеристика анализа, отражающая близость результатов к истинным значениям; высокой точности соответствуют малые систематич. и случайные погрешности, т. е. правильность и высокая воспроизводимость.

Нижняя граница определяемых содержаний $C_н$ может лимитироваться нормированным уровнем относит. стандартного отклонения s_r. При этом исходят из экспериментально установленной зависимости $s_r = \varphi(C)$, по к-рой находят $C_н$ для предельного уровня s_r. Иногда нормируют не s_r, а относит. полуширину доверит. интервала. Напр., если для нормального распределения величина $t_{P,f}s_r/C_н$ должна быть не более $^1/_3$, тогда $C_н \geqslant 3t_{P,f}s_н$, где $s_н$ – стандартное отклонение, соответствующее $C_н$. Для числа степеней свободы $f \geqslant 20$ и доверит. вероятности $P = 0{,}95$ табличный коэф. $t_{P,f} \approx 2$ и, следовательно, $C_н \geqslant 6s_н$. Оценки $s_н$ и $C_н$ по эксперим. зависимостям достаточно просты только для линейных градуировочных ф-ций. В др. случаях необходим более сложный расчет погрешностей косвенных измерений.

Потенциальные возможности определения по данной методике миним. содержаний компонентов характеризуют пределом обнаружения – наименьшей концентрацией $C_{мин}$ (относит. предел обнаружения) или наименьшей массой $q_{мин}$ (абсолютный) компонента, при к-рой его можно обнаружить с заданной доверит. вероятностью. При определении малых (следовых) кол-в всегда приходится учитывать аналит. сигнал для пробы, практически не содержащей искомого компонента (сигнал холостого опыта). Для расчета предела обнаружения важна флуктуация холостого сигнала. По рекомендации ИЮПАК для градуировочной ф-ции $y = y_{хол} + SC$ аналит. сигнал, соответствующий $C_{мин}$, $y_{мин} = y_{хол} + 3s_{хол}$, тогда $C_{мин} = 3s_{хол}/S$, где $y_{хол}$ – усредненный аналит. сигнал холостого опыта, $s_{хол}$ – стандартное отклонение холостого сигнала, 3 – условный коэф., к-рый при неизвестном законе распределения сигнала соответствует для холостой пробы вероятности $P\{|y - \bar{y}_{хол}| > 3s_{хол}\} \leqslant \leqslant 0{,}1$. Ошибочное наблюдение $y - y_{хол} > 3s_{хол}$, когда должно быть $y - y_{хол} = 0$, наз. ошибкой 1-го рода. Если критич. уровень $y_{крит} = y_{хол} + 3s_{хол}$, то весьма высокой будет вероятность ошибки 2-го рода, т. е. ошибочного наблюдения $y - y_{хол} < 3s_{хол}$ для фактического $y - y_{хол} \geqslant 3s_{хол}$. Напр., для $C \geqslant C_{мин}$ эта вероятность составит 0,5, т. е. в 50% из большого числа испытаний будет сделано ошибочное заключение об отсутствии компонента.

Для улучшения метрологич. характеристик методик предпринимают статистич. дисперсионный анализ с целью выявления «слабого звена». Предполагают, что каждое звено (этап анализа) вносит свою долю в общую погрешность анализа. Допуская независимость и аддитивность частных дисперсий, обусловленных каждым из звеньев, можно, оценив их спец. приемами, записать $s_Σ^2 = s_1^2 + s_2^2 + ... + s_i^2$ и усовершенствовать лишь 1–2 звена, в к-рых дисперсии наибольшие.

Автоматизация анализа и широкое использование ЭВМ позволяют улучшить метрологич. характеристики хим. анализа, т. к. повышается единообразие дозировок, смешения, титрования, фотометрирования и т. п., что приводит к снижению случайных погрешностей анализа. Кроме того, автоматизация обычно повышает скорость выполнения определений и может привести к уменьшению их доверит. интервалов, позволяя увеличить число параллельных определений, выполняемых за фиксир. промежуток времени. При использовании нек-рых методов мат. моделирования с применением ЭВМ можно получать более правильную градуировочную характеристику, в значит. мере учесть матричный эффект. Расчеты на ЭВМ позволяют во многих физ.-хим. и физ. методах анализа восстанавливать действит. форму контуров аналит. сигналов и обеспечить более высокое их разрешение, в результате чего повысить точность, снизить предел обнаружения. ЭВМ существенно сокращают затраты труда на обработку результатов анализа, повышают их надежность.

Лит.: Бурдун Г. Д., Марков Б. Н., Основы метрологии, 2 изд., М., 1975; *Метрологическое обеспечение производства*, под ред. А. А. Тупиченкова, М., 1982; Шаевич А. Б., Аналитическая служба как система, М., 1981; Комарь Н. П., Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия, Харьков, 1983; Чарыков А. К., Математическая обработка результатов химического анализа, Л., 1984.

Е. Л. Гринзайд.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ. Понятие используется в осн. в двух смыслах. Для *сложных реакций*, состоящих из неск. стадий, М. р. – это совокупность стадий, в результате к-рых исходные в-ва превращаются в продукты. Для простой р-ции (элементарной р-ции, элементарной стадии), к-рая не может быть разложена на более простые хим. акты, выяснение М. р. означает идентифицирование физ. процессов, составляющих сущность хим. превращения. Для одной частицы (молекула в основном или возбужденном состоянии, ион, радикал, диффузионная пара, синглетная или триплетная радикальная пара, комплекс) или двух (редко трех) частиц (молекул, ионов, радикалов, ион-радикалов и т. п.), находящихся в определенных *квантовых состояниях*, изменения в положениях атомных ядер и состояниях электронов составляют суть их превращений в другие частицы с присущими этим частицам квантовыми состояниями. В рассматриваемые физ. процессы часто включают в явном виде акты передачи энергии от частицы к частице. Для элементарных *реакций в растворе* М. р. включает изменения в ближней сольватной оболочке превращающихся частиц.

Гипотетич. представления относительно М. р. формируются на основе имеющихся эксперим. фактов и результатов теоретич. анализа. Новые данные могут привести к изменению или уточнению предложенного М. р., все более приближая его к истинному.

Сложные реакции. Стехиометрич. ур-ние, как правило, не отражает истинного М. р. Так, газофазная термически активируемая неразветвленная цепная р-ция $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ состоит из след. простых стадий: термич. инициирование $Br_2 \rightarrow 2Br^•$; продолжения цепи $Br^• + H_2 \rightarrow HBr + H^•$; $H^• + Br_2 \rightarrow HBr + Br^•$; $H^• + HBr \rightarrow H_2 + Br^•$; обрыв цепи $Br^• + Br^• \rightarrow Br_2$. Скорость процесса описывается сложным ур-нием, включающим константы скорости всех простых стадий и концентрации в-в Br_2, H_2 и HBr. Другой пример – нуклеоф. замещение при атоме С, соответствующее стехиометрич. ур-нию $RX + Y^- \rightarrow RY + X^-$, к-рое в зависимости от природы реагентов и р-рителя может идти по двум разл. механизмам S_N2 и S_N1 (см. *Нуклеофильные реакции*).

Характеризуя механизм сложной р-ции, часто указывают на его главную отличит. особенность: ионный М. р., когда наиб. характерно участие в отдельных стадиях ионов; радикальный М. р., радикально-цепной, нуклеоф. или электроф. замещение и т. п. Иногда М. р. называют по имени исследователя, его предложившего и доказавшего, напр. М. р. Налбандяна – Воеводского для взаимод. H_2 с O_2, М. р. Бендера для замещения при карбонильном атоме С и т. п.

Установление механизма сложной р-ции начинается с изучения изменения во времени концентраций исходных в-в и, если возможно, промежут. в-в, определения порядков р-ции по отдельным реагентам при широком диапазоне вариации условий (т-ра, начальные парциальные и суммарные давления для газофазных р-ций; исходные и суммарные концентрации реагентов, природа р-рителя для р-ций в р-рах). На основе полученных данных предлагают одну или неск. возможных схем р-ции и составляют системы дифференц. ур-ний. При решении этих систем с помощью ЭВМ различают прямую и обратную задачи. В прямой задаче константы скорости и константы равновесия отд. простых стадий, полученные экспериментально или оценочные независимым путем, задают ЭВМ, к-рая численно или графически представляет результаты решения системы ур-ний в виде кинетич. кривых сложной р-ции. Затем эти кривые сопоставляют с эксперим. данными. В обратной задаче, существенно более сложной, ЭВМ на основе схемы

р-ции и всего объема кинетич. сведений «выдаст» константы скорости отдельных стадий. Чем сложнее кинетич. закономерности (смена порядка р-ций, запределивание кинетич. кривых, появление на них изломов и др. особенностей), тем больше возможностей, сопоставляя эксперим. данные и результаты расчетов, дискриминировать ту или иную схему в поисках истинного М. р.

Важную роль в установлении М. р. играет исследование природы продуктов и промежут. в-в методами УФ, ИК и гамма-резонансной спектроскопии, ЭПР, ЯМР, масс-спектрометрии, хим. поляризации ядер, электрохим. методами и т. п. Разрабатываются способы получения и накопления высокоактивных промежут. продуктов: ионов, радикалов, возбужденных частиц с целью непосредственного изучения их реакц. способности. Для получения констант скорости тех стадий сложной р-ции, в к-рых участвуют высокоактивные частицы, информативно моделирование этих стадий в специальных («чистых») условиях, напр. путем проведения р-ций при низких т-рах (до 100–70 К), в ионном источнике масс-спектрометра высокого давления, в ячейке спектрометра ион-циклотронного резонанса и т. п. При изучении гетерогенно-каталитич. р-ций важно независимое исследование адсорбции всех участвующих в р-ции в-в на пов-сти катализатора, изучение спектров адсорбир. частиц в оптич. и радиочастотном диапазонах, а также установление их природы физ. и физ.-хим. методами (рентгеновская и УФ фотоэлектронная спектроскопия, оже-спектроскопия, спектроскопия энергетич. потерь электронов и др.).

Элементарные реакции. Для установления М. р. привлекают как теоретич. методы (см. *Квантовая химия, Динамика элементарного акта*), так и многочисленные эксперим. методы. Для газофазных р-ций это – *молекулярных пучков метод*, масс-спектрометрия высокого давления, масс-спектрометрия с хим. ионизацией, ионная фотодиссоциация, ион-циклотронный резонанс, метод послесвечения в потоке, лазерная спектроскопия – селективное возбуждение отдельных связей или атомных групп молекулы, в т. ч. лазерно-индуцированная флуоресценция, внутрирезонаторная лазерная спектроскопия, активная спектроскопия когерентного рассеяния. Для изучения М. р. в конденсир. средах используют методы: ЭПР, ЯМР, ядерный квадрупольный резонанс, хим. поляризацию ядер, гамма-резонансную спектроскопию, рентгено- и фотоэлектронную спектроскопию, р-ции с *изотопными индикаторами* (мечеными атомами) и оптически активными соед., проведение р-ций при низких т-рах и высоких давлениях, спектроскопию (УФ, ИК и комбинационного рассеяния), хемилюминесцентные методы, полярографию, кинетич. методы исследования быстрых и сверхбыстрых р-ций (импульсный фотолиз, методы непрерывной и остановленной струи, температурного скачка, скачка давления и др.). Пользуясь этими методами, зная природу и строение исходных и конечных частиц, можно с определенной степенью достоверности установить структуру переходного состояния (см. *Активированного комплекса теория*), выяснить, как деформируется исходная молекула или как сближаются исходные частицы, если их несколько (изменение межатомных расстояний, углов между связями), как меняется поляризуемость хим. связей, образуются ли ионные, свободнорадикальные, триплетные или др. активные формы, изменяются ли в ходе р-ции электронные состояния молекул, атомов, ионов.

Напр., квантовохим. расчеты свидетельствуют о том, что в ходе бимолекулярной р-ции между HNCO и CH_3OH по мере уменьшения расстояния с 30 до 10 нм между атомом С группы –NCO и атомом О спирта изменяются заряды q_N и q_O на атомах N и O группы —N=C=O и заселенности связей $P_{N=C}$ и $P_{C=O}$. Более резкий темп изменения заряда на N ($\Delta q_N = 0{,}47$) по сравнению с изменением заряда на O ($\Delta q_O = 0{,}18$), а также уменьшения заселенности N=C-связи ($\Delta P_{N=C} = 0{,}58$) по сравнению со связью C=O ($\Delta P_{C=O} = 0{,}35$) позволяет сделать вывод о преимущественном присоединении гидроксила CH_3OH по связи N=C с образованием уретановой группы —$NHC(O)OCH_3$.

В простых случаях методы квантовой химии позволяют рассчитывать *поверхность потенциальной энергии* (ППЭ), по к-рой идет р-ция. В более сложных случаях возможно установление только одного из профилей ППЭ, отображающего вид координаты р-ции. Современные расчетные и эксперим. методы позволяют установить более сложное протекание элементарных р-ций, чем это представлялось ранее. Напр., р-ции типа $H^{\cdot} + HX \rightarrow H_2 + X^{\cdot}$, где X – F или I, могут идти с участием разных электронных состояний частиц:

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot}(^2S) + HF(^3\Pi) \\ H^{\cdot}(^2S) + HF(^1\Sigma) \end{array}\right\rangle \rightarrow H_2(^1\Sigma_g) + F^{\cdot}(^2P_{3/2})$$

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot}(^2S) + HI(^3\Pi_0) \\ H^{\cdot}(^2S) + HI(^1\Sigma) \end{array}\right\rangle \rightarrow \begin{array}{l} H_2(^1\Sigma_g) + I^{\cdot}(^2P_{1/2}) \\ H_2(^1\Sigma_g) + I^{\cdot}(^2P_{3/2}) \end{array}$$

При изучении элементарных р-ций даже простейших частиц методом мол. пучков выявляется наличие неск. каналов протекания р-ции со своими энтальпиями ΔH_0 и сечениями:

$$N^+ + CO \rightarrow \begin{cases} CO^+ + H, & \Delta H_0 = -0{,}52 \text{ эВ} \\ C + NO^+, & \Delta H_0 = -0{,}65 \text{ эВ} \\ C^+ + NO, & \Delta H_0 = +1{,}35 \text{ эВ} \\ CN + O^+, & \Delta H_0 = +2{,}61 \text{ эВ} \\ CN^+ + O, & \Delta H_0 = +2{,}90 \text{ эВ} \end{cases}$$

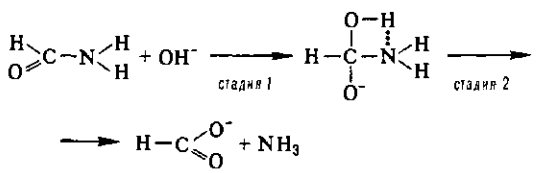
Установлено, что р-ция $He^+ + O_2 \rightarrow He + O + O^+$ идет одновременно по шести каналам с образованием атома О и иона O^+ в разных электронных состояниях. Те же результаты были получены методом ион-циклотронного резонанса:

$$He^+ + O_2 \rightarrow He + \begin{cases} O(^3P) + O^+(^4S) \\ O(^1D) + O^+(^4S) \\ O(^3P) + O^+(^2D) \\ O(^1S) + O^+(^4S) \\ O(^3P) + O^+(^2P) \\ O(^1D) + O^+(^2D) \end{cases}$$

Исследуя картину интенсивности углового рассеяния продуктов в мол. пучках, можно получить прямую микроскопич. информацию о деталях мол. взаимодействия. Напр., р-ция $K + I_2$ протекает по механизму срыва, когда каждый налетающий на молекулу I_2 атом K подхватывает один атом I, двигаясь в прямом направлении, не оказывая при этом сильного воздействия на второй атом I. В предельном случае такого М. р. атом I выступает в роли «наблюдателя», т. к. его импульс после акта р-ции остается таким же, как и до него (М. р. тина «наблюдатель срыв»). Однако поведение продукта KI в р-ции $K + CH_3I$ существенно отличается от описанного для р-ции $K + I_2$: р-ция $K + CH_3I$ осуществляется при столь тесном сближении частиц-партнеров, что продукт KI должен «рикошетировать», как если бы сталкивались твердые шары (механизм рикошетирования). Сближение налетающего атома K с молекулой CH_3I наиб. эффективно при конфигурации K...I—CH_3, т. е. со стороны иодного конца молекулы («ориентационный эффект молекулы-мишени»). Для р-ции между атомом щелочного металла M и молекулой галогена X_2 постулируется т. наз. гарпунный механизм, при к-ром от атома M к молекуле X_2 происходит перескок электрона с образованием частиц M^+ и X_2^-, к-рые, ускоренно двигаясь друг к другу, взаимод. с образованием колебательно-возбужденного продукта M^+X^-.

Нередко бимолекулярная р-ция идет в две «микроскопич.» стадии с предварит. образованием промежут. комплекса: $A + B \underset{1}{\rightleftarrows} AB \xrightarrow{2}$ продукты. Напр., р-ции $Cs + SF_6$, $Cs + RbCl$ идут через образование долгоживущего комплекса сталкивающихся частиц. Это служит указанием на сущест-

вование на ППЭ вдоль реакц. пути глубокой «ямы». Особенно характерно образование долгоживущих промежут. комплексов для р-ций в р-ре. Напр., р-ция формамида с гидроксид-ионом идет с образованием промежут. тетраэдрич. комплекса:



В газовой фазе стадия 1 не имеет энергетич. барьера, стадия 2 обладает таким барьером; в воде обе стадии имеют примерно одинаковые энергетич. барьеры. В этом случае следует говорить о двух элементарных р-циях. Превращение тетраэдрич. комплекса в продукты идет как «концертная р-ция», в ходе к-рой одновременно (в один акт) образуется связь N—H и разрываются связи O—H и C—N.

При детальном анализе М.р. иногда возникает необходимость в явном виде рассматривать акты переноса энергии между молекулами или с одних энергетич. уровней молекулы на другие. Особенно ярко это проявляется в газофазных р-циях. Напр., мономолекулярная р-ция AB → A + B может осуществиться только в том случае, если молекула AB будет обладать внутр. энергией большей, чем энергия активации р-ции. Такие активные молекулы AB* образуются в результате неупругих столкновений AB с окружающими молекулами X (термич. активация), а также при облучении светом или при электронном ударе. Элементарная термич. р-ция наряду с собственно хим. превращением (константа скорости k^*) должна включать акты активации и дезактивации (константы скорости $k_а$ и $k_д$):

$$AB + X \underset{k_д}{\overset{k_а}{\rightleftarrows}} AB^* + X$$

$$AB^* \xrightarrow{k^*} A + B$$

Вследствие увеличения концентрации X с ростом давления данная р-ция имеет второй порядок при малых давлениях и первый порядок при больших давлениях (см. *Мономолекулярные реакции*). Строго говоря, каждая из приведенных выше р-ций должна описываться системой кинетич. ур-ний, отвечающих микроскопич. актам с участием частиц с разл. заселенностью энергетич. уровней.

Передача энергии с колебательных на электронные уровни молекулы является важной стадией, напр., при взаимод. Br^* в основном электронном состоянии $^2P_{3/2}$ с колебательно-возбужденной молекулой HCl (колебат. квантовое число $v = 1$):

$$Br^*(^2P_{3/2}) + HCl(v = 1) \nearrow Br^*(^2P_{1/2}) + HCl(v = 0) \quad (а)$$

$$Br^*(^2P_{3/2}) + HCl(v = 1) \rightarrow Br^*(^2P_{3/2}) + HCl(v = 0) \quad (б)$$

Канал (*а*) протекания р-ции приводит к резонансному электронно-колебат. обмену энергией, канал (*б*) – к чисто колебат. дезактивации молекулы. В нек-рых случаях М.р. включает в явном виде отвод энергии от образовавшейся в р-ции частицы. Так, рекомбинация атомов и радикалов, напр. $R^* + R^* \rightarrow RR$, может осуществляться только как *тримолекулярная реакция* с участием третьей частицы X, отводящей энергию, т. к. иначе выделившаяся при р-ции энергия приведет к диссоциации образовавшейся молекулы RR ($R^* + R^* + X \rightarrow RR + X^*$). Скорость такой р-ции пропорциональна квадрату концентрации радикалов и общему давлению. В случае рекомбинации многоатомных радикалов энергия р-ции распределяется по мн. степеням свободы и образующаяся молекула приобретает стабильность, а избыточную энергию отдает при послед. столкновениях с др. молекулами. Импульсная ИК лазерная фотохимия позволяет экспериментально решать мн. тонкие вопросы передачи энергии между молекулами и между разными степенями свободы внутри молекулы.

Лит. Бондаренко С. П. [и др.], «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1977, № 2, с. 293–99; Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, М., 1978; Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Химические процессы в газах, М., 1981; Индуцируемые лазером химические процессы, под ред. Дж. Стейнфельда, пер. с англ., М., 1983; Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1983; Chandrasekhar J., Smith S. F., Jorgensen W. L., «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, v. 107, № 1, p. 154–63; Weiner S. J., Singh U. C., Kollman P. A., «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, v. 107, № 8, p. 2219–29.

С. Г. Энтелис

МЕХАНИ́ЧЕСКИЕ ПРОЦЕ́ССЫ химической технологии, используют для переработки твердых материалов.

К числу М. п. относятся: разделение материалов на фракции по размеру (крупности) частиц (см. *Грохочение, Классификация, Обогащение полезных ископаемых*); разрушение материалов до требуемых размеров (см. *Измельчение*); *смешение* материалов; формообразование – формирование твердых частиц (гранул) с заданными св-вами (см. *Гранулирование*), каландрование, литье, прессование, экструзия пластмасс, резиновых смесей (см. *Полимерных материалов переработка*), *Формование химических волокон*, уплотнение материалов в однородные по размерам и массе заготовки правильной геом. формы (см. *Таблетирование*), заключение материалов в оболочки с получением капсул, обладающих требуемыми св-вами (см. *Капсулирование*); дозирование (см. *Весы, Дозаторы, Питатели*); транспортирование материалов (см. *Пневмо- и гидротранспорт*); упаковка конечных продуктов и т. д. О ср-вах мех. воздействий на твердые материалы см., напр., *Вибрационная техника, Ультразвуковые аппараты*.

Лит. см. при соответствующих статьях.

МЕХАНИ́ЧЕСКИЕ СВО́ЙСТВА материалов, определяют их поведение под действием мех. нагрузки. Основные М. с. твердых тел – деформационные (жесткость, пластичность, ползучесть, твердость, предельные деформации при разрушении ε), прочностные (предел прочности σ, долговечность, усталостная прочность, работа разрушения при ударном воздействии), фрикционные (коэф. трения и износа); для жидкостей основное М. с. – *вязкость*. Значения показателей М. с. не являются физ. постоянными в-ва; они могут зависеть от формы и размеров изделия, условий испытания, состава окружающей среды, состояния пов-сти испытуемого образца, фазового и релаксац. состояний материала, определяемых его предысторией, составом, структурой. Поэтому для сравнения разл. материалов по М. с. важно строго стандартизировать условия и режим их определения.

М. с. могут изменяться во времени. Для мн. материалов (монокристаллич., ориентированных и армированных пластиков, волокон) характерна резкая анизотропия М. с. Хотя М. с. зависят от сил взаимод. между частицами (ионами, атомами, молекулами), составляющими в-во, прямое их сопоставление со структурными характеристиками затруднено из-за дефектов кристаллич. структуры и неоднородностей, присущих реальным в-вам. Так, теоретические значения предела прочности на растяжение, составляющие ~0,1 модуля Юнга в-ва, в 2–3 раза превышают достигнутые значения для предельно ориентированных волокон и монокристаллов и в сотни раз – для реальных конструкционных материалов.

По М. с. различают след. осн. типы материалов: 1) жесткие и хрупкие (чугуны, высокоориентир. волокна, камни и др.), для них характерны модули Юнга > 10 ГПа и низкие разрывные удлинения (до неск. %); 2) твердые и пластичные (мн. пластмассы, мягкие стали, нек-рые цветные металлы), для них характерен модуль Юнга > 2 ГПа и большие разрывные удлинения; 3) эластомеры (резины) – низкомодульные в-ва (равновесный модуль высокоэластичности порядка 0,1–2 МПа), способные к огромным обратимым деформациям (сотни %); 4) вязкопластичные среды, способные к неограниченным деформациям и сохраняющие приданную им форму после снятия нагрузки (глины, пластичные смазки, бетонные смеси), 5) жидкости, расплавы солей, металлов, полимеров и т. п., способные к необратимым деформациям (течению) и принимающие заданную форму. Возможны также разнообразные промежут. случаи проявления М. с.

Для описания М.с. идеальных моделей (см. *Реология*) справедливы линейные законы: для деформац. св-в – *Гука закон* (напряжения пропорциональны деформациям), для фрикционных св-в – закон Кулона (сила трения пропорциональна нормальной нагрузке), для вязкостных св-в – закон Ньютона (касательные напряжения пропорциональны скорости сдвига) и т.п. Однако поведение реальных тел гораздо сложнее и требует для своего описания разл. нелинейных соотношений. Определение М.с. материала является основой при выборе области его применения, условий формирования из него изделий, их эксплуатации. Для осн. классов твердых техн. материалов характерны след. значения предела прочности σ (на растяжение) и модуля Юнга *E*:

	σ, МПа	*E*, ГПа
Волокна синтетические		
полиамидные	до 7000	до 200
углеродные	2500–4000	450–700
борные	1000–3500	до 400
технические	100–1000	8–20
Стали		
мягкие	400–600	200
легированные	до 2000	200
Цветные металлы		
сплавы меди	100–600	100
сплавы алюминия	200–500	70
Армированные пластики	40–2000	20–250
Термопласты	20–70	2–3
Стекла неорганические		
(изгиб)	30–120	40–120
Дерево	60–100 (вдоль волокон)	0,5–1 (поперек волокон) 10 (вдоль волокон)
Камни естественные	2–5	50
Кирпич, бетон		
(сжатие)	5–35	15–25
Лед	1–5	10
Каучуки, резины	3–10	10^{-4}–10^{-3}

Для техн. применений часто решающее значение имеет отношение σ к плотности в-ва. По этому показателю волокна из орг. полимеров и армированные пластики имеют большие преимущества по сравнению с традиц. конструкц. материалами.

М.с. определяют по результатам мех. испытаний, к-рые проводят либо с целью получения сопоставимых характеристик разл. в-в, либо для измерения условных показателей поведения конкретного изделия в реальных условиях его использования. М.с. в-в разл. хим. природы чрезвычайно разнообразны. Поэтому в настоящее время сложились самостоят. теоретич. подходы к описанию М.с. осн. типов материалов (металлы, полимеры, грунты и др. сыпучие среды, композиты, строит. материалы, жидкости и т.д.).

См. также *Прочность, Трение.*

Лит.: Крагельский И.В., Трение и износ, 2 изд., М., 1968; Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е., Кинетическая природа прочности твердых тел, М., 1974; Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров, М., 1977.

А.Я. Малкин.

МЕХАНОПНЕВМОФОРМОВА́НИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, см. *Полимерных материалов переработка.*

МЕХАНОХИ́МИЯ, изучает хим. и физ.-хим. превращения в-ва при мех. воздействиях. Превращ., обусловленные трением, иногда выделяют в самостоят. раздел М., наз. трибохимией; разделами М. считаются также химия ультразвука, химия ударных волн и др. Механохим. превращ. обусловлены переходом в-ва в метастабильное химически активное состояние, а также интенсификацией массопереноса в результате поглощения мех. энергии. Одна из причин хим. активации жидкостей заключается в возникновении кавитации, напр. при поглощении ультразвука. При захлопывании кавитац. полостей происходит передача энергии устремляющимся внутрь жидкости молекулам парогазовой смеси и их диссоциация. Активность твердых тел при деформировании, трении или разрушении вызвана возникновением колебательно- и электронно-возбужденных состояний межатомных связей, механически напряженных и разорванных связей, в т.ч. своб. радикалов, ион-радикалов, координационно ненасыщ. атомов, разл. структурных дефектов, а также ионизацией частиц в-ва и стабилизацией электрически заряженных центров.

Механохим. процессы характеризуются энергетич. выходом *G* (моль/МДж), равным числу молей активных частиц или продуктов хим. превращения, возникших в результате поглощения в-вом 1 МДж мех. энергии. Как правило, активные частицы короткоживущие и величина выхода *G* определяется соотношением скоростей процессов их гибели и хим. превращения. В стационарных процессах

$$G = G_{\text{обр}} \frac{\tau_{\text{рел}}}{\tau_{\text{рел}} + \tau_{\text{хим}}},$$

где $G_{\text{обр}}$ – выход образования активных частиц, $\tau_{\text{рел}}$ и $\tau_{\text{хим}}$ – характерные времена их гибели (релаксации) и хим. реакции. Величины $\tau_{\text{рел}}$ и $\tau_{\text{хим}}$ зависят от т-ры, концентрации компонента и параметров напряженного состояния (величины напряжения, скорости нагружения).

Для передачи в-ву мех. энергии пластичные материалы обрабатывают на вальцах, в экструдерах и т.п., порошки – в мельницах, дезинтеграторах или аналогичных машинах; для интенсификации подвода энергии тела деформируют при давлениях до 1–10 МПа, а также в ударных волнах. Кроме того, источниками мех. энергии м.б. хим., физ.-хим. и физ. процессы, сопровождающиеся изменением объема, напр. хим. р-ция, фазовый переход, быстрое нагревание. Поглощение мех. энергии инициирует разложение в-в (в т.ч. деструкцию полимеров), полиморфные превращ., гетерог. р-ции твердых тел с газами и жидкостями, твердофазный синтез в смесях порошков и др. р-ции. С поглощением мех. энергии связан также хим. износ пов-стей трения и рабочего инструмента в процессах мех. обработки, разрушение конструкц. материалов, работающих при статич. или динамич. нагрузках в активных средах, напр. коррозия напряженного металла (см. *Коррозия под напряжением*).

Мех. активация твердых тел заключается в создании долгоживущих нарушений атомной структуры с целью изменения структурно-чувствит. св-в в-ва, прежде всего реакц. способности. Чаще всего активируют порошковые материалы; мех. обработка порошков сопровождается накоплением точечных дефектов, дислокаций, аморфных областей, увеличением площади межзеренных границ, образованием новых пов-стей (см. *Дефекты*). Энергетич. выходы образования структурных дефектов, как правило, не превышают 10^{-3}–10^{-1} моль/МДж. В результате мех. нарушения атомной структуры повышаются р-римость в-ва и скорость растворения, облегчаются р-ции с молекулами среды и др. твердыми телами, на десятки и сотни градусов снижаются т-ры твердофазного синтеза, термич. разложения, спекания. Механически активируют наполнители (графит и др.), фосфатные удобрения, прир. и синтетич. полимеры и др. материалы. Мех. активация увлажненного диоксида кремния и нек-рых др. оксидов придает им вяжущие св-ва и является основой безобжиговой технологии жаропрочных материалов.

Механохим. разложение м.б. полным или частичным. Пример полного разложения – инициирование ударом распада нек-рых ВВ (напр., азидов). Сравнительно легко разлагаются, выделяя воду, кристаллогидраты, напр. медный купорос и каолин; более трудно и лишь частично – нитраты, карбонаты и др. соли. При мех. деструкции полимеров связи осн. цепи разрываются по гомолитич. механизму. Энергетич. выход разрывов с образованием своб. радикалов увеличивается с ростом жесткости полимера от 10^{-3} моль/МДж (полиэтилен) до 10^{-1} (сшитые полиэфиракрилаты). В результате снижается мол. масса, а вторичные радикальные р-ции приводят к разветвлениям и сшивкам макромолекул. В присут. кислорода своб. радикалы инициируют цепное окисление, к-рое иногда вызывает глубокие изменения структуры и св-в полимера (напр., пластикация каучуков).

Гетерог. механохим. р-ции твердое тело – газ и твердое тело – жидкость протекают на пов-стях, образующихся при разрушении или участвующих в трении. Осн. вклад в хим. активность пов-сти вносят координационно ненасыщ. атомы. На пов-сти трения железа их концентрация составляет 10^{18} м$^{-2}$. Высокая хим. активность пов-сти трения оксидов щел.-зем. металлов обусловлена стабилизацией ион-радикальных центров $M^+\cdots O^-$; энергетич. выход их образования 0,5 моль/МДж, а поверхностная концентрация 10^{17} м$^{-2}$. На пов-сти диоксидов кремния и германия во время мех. обработки порошков рвутся связи Si—O или Ge—O и возникают своб. радикалы, напр. ≡Si$^{\cdot}$ и ≡SiO$^{\cdot}$; часть их быстро гибнет и на пов-сти стабилизируется до 10^{17} м$^{-2}$ радикальных и мол. активных центров. Взаимод. газов с короткоживущими и стабильными активными центрами, возникшими на пов-сти твердых тел вследствие мех. воздействия, наз. мех. хемосорбцией. Мех. хемосорбция, а также полимеризация мономеров на активных центрах приводят к модификации пов-сти и улучшению адгезии при использовании порошков в качестве наполнителей. Гетерог. механохим. р-ции, начавшись на пов-сти, могут развиваться в глубину материала. Именно таким образом происходит растворение кремния в воде при мех. обработке суспензий: кремний раств. нацело с образованием H_2 и H_4SiO_4.

Механохим. полиморфные превращ. захватывают весь объем в-ва; их наблюдают практически при всех видах мех. обработки. Переход массикот – глет в оксиде свинца является примером такого превращ. с большим энергетич. выходом (до 50 моль/МДж). Переходы графит – алмаз и графитоподобный нитрид бора – боразон осуществляются в мощных ударных волнах при давлениях в неск. ГПа (см. *Давление*).

Твердофазный механохим. синтез в смесях порошков возможен благодаря интенсификации массопереноса и перемешиванию реагирующих в-в на мол. или кластерном уровне. Он м. б. осуществлен при низкой т-ре, в т. ч. комнатной, и перспективен для смесей компонентов с высокими т-рами плавления или разлагающихся при нагревании. Энергетич. выход синтеза тем больше, чем выше тепловой эффект р-ции, и может достигать неск. моль/МДж; высокий выход делает твердофазный механохим. синтез эффективным процессом химии твердого тела. Механохим. синтез интерметаллидов обычно наз. мех. сплавлением; его преимущества по сравнению с термич. синтезом – возможность получения порошков аморфных сплавов (напр., никеля с титаном), активных катализаторов (напр., алюминида никеля) и др. Механохим. методом синтезированы сложные оксиды со структурой шпинелей (напр., ферриты) и перовскита из двух-трех смесей порошков; в сложных смесях энергетич. выход составляет 10^{-2}–10^{-1} моль/МДж. В смесях орг. в-в осуществлен диеновый синтез, твердофазная полимеризация и др. процессы.

Механохим. исследования дают вклад в фундам. научное знание и решают мн. практич. проблемы синтеза и модифицирования в-в, совершенствования технологии произ-ва и мех. обработки материалов. Механохим. методы применяют в многотоннажных произ-вах (пластикация каучуков, синтез строит. и жаропрочных материалов, приготовление р-ров для бурения и др.) и в узкоспециальных областях (напр., ультразвуковое приготовление вакцин). Др. важное направление механохим. исследований – предотвращение нежелат. последствий механохим. р-ций, вызывающих преждевременный выход из строя механизмов, узлов или отдельных деталей, работающих в условиях интенсивных мех. нагрузок. Достижения М. важны для развития химии твердого тела, кинетики твердофазных р-ций, физики прочности и долговечности, теории старения полимеров, *физико-химической механики*, ряда проблем геохимии, биохимии, биофизики.

Лит.: Болдырев В. В., Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Новосиб., 1983; Бутягин П. Ю., «Успехи химии», 1984, т. 53, в. 11, с. 1769–89, Авакумов Е. Г., Механические методы активации химических процессов, 2 изд., Новосиб., 1986; Хайнике Г., Трибохимия, пер. с англ., М., 1987; Кулебакин В. Г., Применение механохимии в гидрометаллургических процессах, Новосиб., 1988. *П. Ю. Бутягин.*

МЕ́ЧЕНЫЕ А́ТОМЫ, то же, что *изотопные индикаторы*.

МЕ́ЧЕНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, хим. соед., содержащие стабильные или радиоактивные нуклиды и используемые в качестве *изотопных индикаторов*. Большое число М. с. производят пром. способами, однако их можно получить и лаб. методами из меченого сырья. Для получения М. с., содержащих радиоактивные нуклиды, применяют, помимо обычного хим. синтеза, *изотопный обмен*, р-ции с участием *горячих атомов*, биосинтез и нек-рые др. спец. приемы. При выборе метода приготовления следует учитывать, что один метод позволяет получить М. с., содержащее атом-метку в строго определенном положении (напр., хлорбензол, содержащий атом ^{14}C только в положении 1), другие – М. с., в к-ром положение метки не фиксировано (напр., меченная радионуклидом ^{14}C глюкоза, получаемая биосинтезом с использованием в качестве исходного сырья $^{14}CO_2$). В нек-рые простые соед., характеризующиеся высокой радиац. устойчивостью, радиоактивную метку можно ввести, облучая в-во потоком нейтронов, протонов или др. частиц. Напр., в CBr_4 радиоактивную метку можно ввести облучением нейтронами: $^{81}Br(n, \gamma)^{82}Br$.

Для М. с. разработана спец. номенклатура. В соответствии с ней М. с., в к-ром все (или почти все) молекулы имеют в *определенных положениях* (одном или нескольких) только указанный нуклид (или указанные нуклиды), наз. изотопно замещенным. В этом случае для обозначения метки при написании хим. ф-лы М. с. используют круглые скобки. Так, CH_3CH^2HOH называют (*1*-$^2H_1$)этанол, а $C^2H_3CH_2O^3H$ – (2,2,2-$^2H_3$)этан(^{3}H)ол.

Обычно М. с. можно считать смесью изотопно незамещенного соед. с одним или неск. аналогичными ему по составу изотопно замещенными соед. (в такой смеси молекулы химически неразличимы). Если к изотопно незамещенному соед. добавлено только одно изотопно замещенное соед. аналогичного состава, смесь наз. специфично М. с.; при этом метку указывают квадратными скобками. Так, специфично меченая уксусная к-та представляет собой смесь изотопно замещенной $CH_3{}^{14}CO_2H$ с обычной, изотопно незамещенной CH_3CO_2H; такая специфично меченая уксусная к-та обозначается [1-^{14}C]. Специфично М. с. может быть единично и многократно меченым, если один и тот же нуклид-метка находится в разных положениях. Напр., двукратно специфично меченая уксусная к-та [1-^{14}C, 2-^{14}C] представляет собой смесь молекул $^{14}CH_3{}^{14}CO_2H$ и CH_3CO_2H. Если М. с. содержит более чем один изотопно-меченый элемент, его наз. смешанно М. с.; такова, напр., [1-^{18}O, 2-^{14}C]уксусная к-та.

Смесь нескольких специфично М. с. аналогичного состава наз. селективно М. с. Так, при добавлении изотопно замещенных $^{14}CH_3CH_2OH$ и $CH_3{}^{14}CH_2OH$ к изотопно незамещенному CH_3CH_2OH получают селективно меченый этанол; его обозначают [1,2-^{14}C]CH_3CH_2OH.

Если к изотопно незамещенному соед. добавлена смесь изотопно замещенных М. с. или селективно М. с. в равных кол-вах, полученную смесь наз. однородно М. с. Пример – смесь равных кол-в $CH_3CH_2CH_2{}^{14}COOH$, $CH_3CH_2{}^{14}CH_2CO_2H$, $CH_3{}^{14}CH_2CH_2CO_2H$ и $^{14}CH_3CH_2CH_2CO_2H$ (при одинаковой уд. радиоактивности указанных соед.). Для обозначения однородно М. с. используют символ *U*, напр. [*U*-^{14}C]бутановая к-та. Если изотопная метка распределена равномерно не между всеми атомами данного элемента в молекуле, а только между атомами, занимающими в молекуле определенное положение, символ *U* располагают перед соответствующими локантами, напр. *D*-[*U*-1,3,5-^{14}C]глюкоза.

В тех же случаях, когда все атомы данного элемента в соединении мечены, но не обязательно в одном и том же количеств. отношении, говорят об общем мечении, к-рое обозначают символом *G*. Напр., [*G*-^{14}C]бутановая к-та обозначает соед., в к-ром все 4 атома С мечены радио-

нуклидом ^{14}C, но уд. радиоактивности их в разных позициях могут различаться.

Спец. обозначение имеется для М. с., в к-ром в качестве метки использована смесь изотопов, обедненная к.-л. нуклидом. Так, метанол, обедненный ^{16}O, обозначают $[def^{16}O]CH_3OH$.

Лит.: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 3, полутом 2, М., 1983; Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода, под ред. В. Б. Лукьянова, М., 1985.

С. С. Бердоносов.

МЕША́ЛКИ, см. *Перемешивание.*

МИГРИРУЮЩИЕ ГЕНЕТИ́ЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕ́НТЫ (мобильные гены, прыгающие гены), дискретные фрагменты (сегменты) ДНК, способные встраиваться в разные участки генома; их расположение на хромосомах может меняться как в процессе историч. развития мира организмов, так и в пределах жизни одного индивидуума. Найдены практически во всех изученных организмах – от бактерий до человека. Они весьма разнятся по своему нуклеотидному составу и той роли, к-рую они играют в клетке.

У прокариот (бактерии и синезеленые водоросли) выделено неск. осн. групп М. г. э. – IS- и Tn-элементы, эписомы, а также нек-рые бактериофаги, или фаги (вирусы бактерий, способные ее поражать, репродуцироваться в ней и вызывать ее гибель). IS-элементы – простые вставочные (инсерционные) последовательности (обозначаются – в зависимости от их нуклеотидного состава номерами IS1, IS2 и т. д.); содержат от 700 до 1500 пар нуклеотидов. Эти сегменты ДНК имеют инвертир. повторы на концах, содержащие обычно неск. десятков нуклеотидных пар, и не содержат никаких генов, кроме тех, к-рые необходимы для их перемещения (транспозиции) по геному. Они встречаются в нек-рых *плазмидах* (внехромосомные носители наследственности) и умеренных фагах (способны существовать в клетке в форме профага). Так, у разных штаммов бактерии Escherichia coli (E. coli) присутствует в геноме 19 копий IS1-элементов. Большинство др. IS-элементов также представлено в хромосомах разных штаммов E. coli мн. копиями: IS2 – от 0 до 12, IS3 – от 4 до 6, IS4 – от 1 до 2, IS5 – от 0 до 10.

Транспозиции IS-элементов не сопряжены с их исключением из мест исходной локализации в плазмидах или хромосоме; при транспозиции IS-элемент удваивается и одна его копия остается на прежнем месте, а другая попадает в новый локус (местоположение гена в хромосоме или плазмиде). Таким образом транспозиции этого элемента сопряжены с репликацией (удвоением) его ДНК.

Обычно IS-элементы встраиваются (интегрируют) в разл. места бактериального генома, однако нек-рые участки оказываются более предпочтительными, чем другие. Встраивание и исключение этих элементов происходит с высокой точностью, что свидетельствует об участии в этих процессах ферментов, узнающих инвертир. концевые повторы IS-элементов.

Ферментные системы, обусловливающие транспозиции IS-элементов, по крайней мере, частично кодируются их собств. ДНК. Так, IS1, судя по длине его нуклеотидной последовательности, может кодировать лишь небольшие полипептиды, к-рые участвуют в его транспозиции, вероятно, в комплексе с клеточными белками.

Значение IS-элементов для эволюции бактерий связано с тем, что эти элементы при своих перемещениях инактивируют разл. гены или нарушают их нормальную регуляцию. Помимо прямого влияния на экспрессию гена (развития признака, контролируемого данным геном) вследствие транспозиции инсерционной последовательности непосредственно в кодирующую часть гена или его регуляторную зону, эти М. г. э. могут влиять также на транскрипцию (биосинтез информационной РНК на матрице ДНК) окружающих их последовательностей ДНК генома. Это происходит вследствие того, что мн. IS-элементы содержат промоторные (инициирующие транскрипцию) и терминаторные (прекращающие транскрипцию) участки ДНК. Транспозиции IS-элементов могут вызывать слияние двух не связанных ранее генов или оперонов (совокупность связанных между собой генов и прилегающих к ним регуляторных участков) с образованием новых функцион. единиц, а также индуцировать все виды хромосомных перестроек (см. *Мутации*). Соединение разнородных репликонов (элементарная генетич. структура, способная к самокопированию) имеет большое биол. значение, т. к. объединяет ранее разобщенные генетич. детерминанты, подчас принадлежащие разным видам организмов.

Tn-элементы (сложные перемещающиеся элементы, или транспозоны) принципиально отличаются от IS-элементов только тем, что содержат дополнит. структурные гены, не имеющие отношения к ф-ции транспозиции. Известно много транспозонов, в состав к-рых входят гены устойчивости к антибиотикам, тяжелым металлам и др. ядам. При этом один и тот же транспозон иногда несет целый набор детерминант резистентности (т. наз. *V*-детерминанты). Такие транспозоны наиб. широко распространены, т. к. представляют ценность для селекции бактерий. Существуют транспозоны, содержащие гены, к-рые кодируют токсины, а также свойственные данному организму ферменты. Как правило, Tn-элементы несут на концах целые или частично измененные IS-элементы, к-рые сообщают им способность перемещаться по геному и вызывать в нем те же изменения, что и своб. IS-элементы. При этом 2 концевые IS-подобные терминальные последовательности в зависимости от типа транспозона могут иметь прямую или инвертир. последовательность нуклеотидов. Разные транспозоны часто содержат одинаковые терминальные последовательности нуклеотидов.

Транспозоны вместе с плазмидами и фагами (в к-рые они легко интегрируются) способны осуществлять обмен разл. заключенных в них генов между весьма отдаленными видами бактерий, поэтому они играют чрезвычайно важную роль в эволюции бактерий, включая адаптацию их к лек. в-вам и продуцирования ими новых токсинов.

Транспозиция Tn-элементов осуществляется по такому же механизму, как и IS-элементов, и также включает стадию трансляции. Большинство транспозонов не выбирает для своего включения строго определенные последовательности в ДНК. Однако обычно они предпочитают нек-рые районы хромосом и даже специфич. участки, причем разные Tn-элементы различаются по специфичности выбора мест интеграции.

Частота и характер перемещений IS- и Tn-элементов варьируют в весьма широких пределах и зависят прежде всего от св-в самих элементов. Напр., Tn3 плазмиды перемещаются чаще в др. плазмиды, чем в хромосому. На транспозиции влияют не только генетич., но и разл. внеш. факторы, напр. УФ облучение. По-видимому, яды, инактивация к-рых обусловлена генами транспозонов, могут индуцировать синтез ферментов, необходимых для транспозиции этих транспозонов.

Др. группу М. г. э. бактерий составляют эписомы – сложные плазмиды, способные к интеграции в хромосому. Эписомы, как правило, содержат IS- или Tn-элементы, и в большинстве случаев именно благодаря им они могут включаться в состав хромосомы. Так, в половой F-эписоме E. coli (мол. м. $6 \cdot 10^7$) имеется одна копия IS2, две копии IS3 и одна копия Tn1000.

К М. г. э. прокариот относят также умеренные фаги. λ-Фаги (лямбдоидные фаги) обычно встраиваются в одно место хромосомы, но при определенных условиях могут располагаться и в др. участках генома. μ-Фаги способны включаться в любые места бактериальной хромосомы, а также в ДНК мн. др. фагов и плазмид. Интеграция лямбдоидных фагов обеспечивается ферментной системой, состоящей из клеточных белков и белков, кодируемых геномом фага.

μ-Фаг во мн. отношениях сходен с IS- и Tn-элементами и отличается от них только тем, что может формировать вирусные частицы. Предполагают, что IS- и Tn-элементы

произошли из фага типа μ в результате утери большинства его генов.

Умеренные фаги способны вносить существ. изменения в структуру и функционирование бактериального генома благодаря двум процессам – интеграции фаговой ДНК в хромосому бактерии и трансдукции (переносу фагом бактериальных генов из одних клеток в другие). Трансдуцирующие фаги образуются в результате неточного исключения из хромосомы интегрир. фаговой ДНК. При этом часть собственной ДНК фага утрачивается, и вместо нее в фаговый геном включается участок бактериальной ДНК, достигающий иногда значит. размеров. Интегрир. фаги могут мутировать и терять способность к исключению из хромосомы, становясь вследствие этого ее неотъемлемой частью. В этом случае гены фага начинают определять ф-ции клетки, т.е. становятся ее собств. генами.

У эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) также широко распространены М г.э., к-рые аналогичны М.г.э. прокариот по общему плану строения, способу транспозиции и генетич. эффекту. Элементы, подобные IS и транспозонам, найдены у мн. эукариот (грибы, растения, млекопитающие и др.). Разл. episомоподобные факторы обнаружены в ядре и цитоплазме дрожжей. Умеренным фагам бактерий соответствуют онкогенные вирусы, в частности РНК-содержащие вирусы (ретровирусы) позвоночных.

В геномах низших эукариот обнаружены М. г. э. разных типов, среди к-рых лучше всего изучена т. наз. последовательность Tyl дрожжей. Этот элемент представлен в геноме 4–35 копиями, локализация к-рых отличается у разных штаммов. Tyl содержит 5,6 тыс. пар нуклеотидов и ограничен прямыми повторами, содержащими ок. 300 пар нуклеотидов (т. наз. δ-последовательности). Копии Tyl не полностью идентичны друг другу и составляют таким образом гетерог. семейство. В том случае, если две копии Tyl заключают между собой клеточные гены, они перемещают их по геному, т.е. образуют истинные транспозоны. Включение Tyl-подобных элементов в регуляторные зоны генов может вызывать не только инактивацию локусов, но и изменения механизма их регуляции, что, по-видимому, связано с присутствием в нуклеотидной последовательности Tyl специфич. участков узнавания регуляторных белков.

Важным отличием М. г. э. эукариот от таковых у бактерий является их способность при включении в тот или иной локус изменять св-ва ферментов (продуктов генов-мишеней), а не только прерывать их синтез.

В геноме дрозофилы, а также др. животных, включая млекопитающих, обнаружен целый ряд семейств подвижных генетич. элементов, к-рые, как предполагают, подобно транспозонам бактерий, меняют свою локализацию, не покидая хромосом. Примером могут служить FB-элементы, или палиндромы – сегменты ДНК, ограниченные длинными инвертир. повторами; протяженность последних варьирует в широких пределах – от 0,2 тыс. до 1,3 тыс. пар нуклеотидов. Участок, заключенный между инвертир. повторами и условно называемый петлей, не является обязательной составной частью FB-элемента. Возможно, что в нек-рых случаях он соответствует участку генома, захваченному этим элементом при транспозиции.

Наиб. изучена мол. организация т.наз. мобильных диспергир. генов (МДГ) дрозофилы, построенных также по типу транспозонов. Известно неск. семейств МДГ. Все они имеют много общих св-в; это множественные видоспецифичные активно транскрибируемые гены, локализация к-рых на хромосомах варьирует не только у разных линий дрозофилы, но даже у разных особей одной линии. Все они содержат 5–7 тыс. пар нуклеотидов и повторяются в геноме от 10 до 200 раз. Отличит. особенность МДГ – присутствие на их концах повторяющихся нуклеотидных последовательностей (250–500 пар), имеющих прямую ориентацию. Считается, что МДГ способны перемещаться в результате синтеза РНК-копии и последующей ее обратной транскрипции в ДНК, к-рая замыкается в кольцо, после чего снова интегрируется в клеточный геном.

Мобильными элементами генома эукариот являются также проретровирусы (интегрированные в геном ретровирусы), транспозиция к-рых, вероятно, осуществляется по такому же механизму, как и у МДГ. Не исключено, что последние и проретровирусы являются генетич. элементами одной природы.

Роль МДГ в экспрессии прилежащих к ним генов, в мутагенезе и в общей эволюции эукариотич. генома м.б. весьма значительной. МДГ-подобные элементы могут включаться в геном вирусов, а с ними, вероятно, переноситься между организмами одного или разных видов.

Обычно транспозиции МДГ происходят чрезвычайно редко. Однако они могут в определенных условиях учащаться. Известны т. наз. транспозиц. взрывы, ведущие к одновременным перемещениям целого ряда разных мобильных элементов.

Поскольку в составе многих МДГ присутствуют промоторы транскрипции, а также особые последовательности-усилители, обладающие способностью повышать эффективность транскрипции с участием др. промоторов, внедрение МДГ может активно влиять на деятельность всего генного окружения. Возможно, активация определенных генов иногда оказывается полезной для организма. В то же время внедрение рядом с протоонкогенами МДГ может вести к онкогенной трансформации клетки. Предполагают, что в опухолевых клетках происходит активация процессов транспозиции нек-рых типов М.г.э., что ускоряет микроэволюцию опухолевых клеток и способствует развитию опухолей.

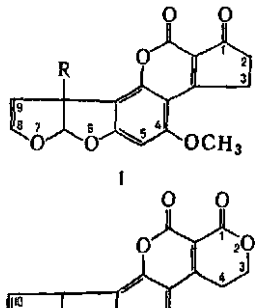
М.г.э. открыты в 40-х гг. 20 в. Б. Мак-Клинток на основании генетич. анализа нестабильных мутаций у кукурузы. Исследование их мол. природы начато в 60-х гг. в связи с обнаружением нового типа мутационных изменений у бактерий (т. наз. вставочных мутаций) и идентификацией носителей этих мутаций. Структурно-функцион. исследования М. г. э. эукариот на мол. уровне ведутся с кон. 70-х гг. с использованием методов клонирования (получение наследственно однородных поколений особи или клетки путем бесполого размножения) и генетич. инженерии.

Лит. Хесин Р. Б., Непостоянство генома, М., 1984, Mobile genetic elements, ed. by J. A. Shapiro, N. Y., 1983

Л. Л. Иванов

МИКОТОКСИНЫ (от греч. mýkēs – гриб и toxikón – яд), токсичные продукты жизнедеятельности микроскопич. (плесневых) грибов.

Известно более 250 видов грибов, продуцирующих неск. сотен М. Многие из них обладают мутагенными (в т. ч. канцерогенными) св-вами. Среди М., представляющих опасность для здоровья человека и животных, наиб. распространены афлатоксины (ф-ла I и II), трихотеценовые М., или трихотецены (III – V), патулин (VI), охратоксины (VII), зеараленон и зеараленол (VIII). Большинство М. – кристаллич. в-ва (см. табл.), термически стабильны, хорошо раств. в орг. р-рителях. М. (за исключением охратоксинов) достаточно устойчивы к действию к-т, разрушаются щелочами с обра-

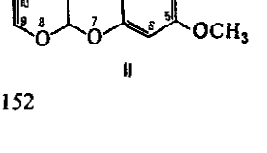


I

Афлатоксин B_1: R = H

Афлатоксин B_2: R = H, положения 8 и 9 гидрированы

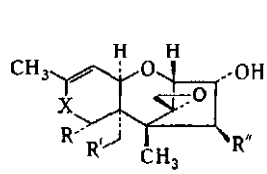
Афлатоксин M_1: R = OH



II

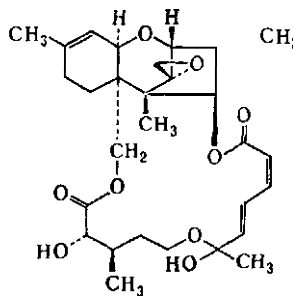
Афлатоксин G_1

Афлатоксин G_2: положения 9 и 10 гидрированы



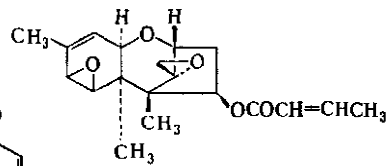
Токсин Т-2: R=H, R′=R″=OAc
X=CHOCOCH$_2$CH(CH$_3$)$_2$
Диацетоксискирпенол: R=H, R′=R″=OAc
X=CH$_2$
Дезоксиниваленол: R=R′=OH, R″=H
X=C=O
Ниваленол: R=R′=R″=OH, X=C=O

III



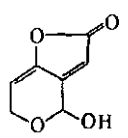
Роридин А

IV



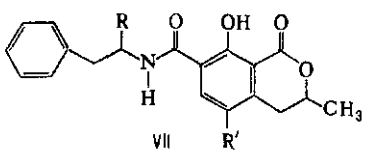
Кротоцин

V



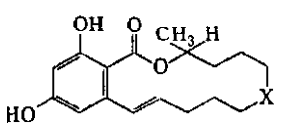
Патулин

VI



Охратоксин А: R=COOH, R′=Cl
Охратоксин В: R=COOH, R′=H
Охратоксин С: R=C(O)OC$_2$H$_5$, R′=Cl

VII



Зеараленон: X=C=O
Зеараленол: X=CHOH

VIII

зованием нетоксичных или малотоксичных соединений. Биосинтез М. включает обычно стадию конденсации 1 молекулы ацетил-кофермента А с тремя и более молекулами малонил-кофермента А.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МИКОТОКСИНОВ

Микотоксин	Мол. масса	Т.пл., °С	$\lambda_{макс}$, нм*	Флуоресценция, цвет, нм*
Афлатоксины:				
B_1	312	268–69	265,362	голубой, 425
G_1	328	244–46	–	зеленый, 450
M_1	328	299	265,357	голубой, 425
Токсин Т-2	466	150–51	–**	–
Диацетоксискирпенол	366	162–64	–	–
Дезоксиниваленол	296	151–53	218	–
Ниваленол	312	222–23	218	–
Зеараленон	318	164–65	236,274,316	сине-зеленый
Патулин	153	105–08	276	–
Охратоксины:				
А	403	169	213,332	зеленый, 475
В	369	221	218,318	голубой

* Растворитель – метанол. ** Отсутствие поглощения в УФ спектре или флуоресценции.

Афлатоксины. В эту группу входят более 15 М., к-рые продуцируются грибами Aspergillus flavus и Aspergillus parasiticus. Осн. загрязнители (гл. обр. токсин B_1) пищ. продуктов. Высокой токсичностью обладают афлатоксины B_1, B_2, G_1 и G_2 (для афлатоксина B_1 $ЛД_{50}$ 7,8 мг/кг, макаки, перорально). Афлатоксины – сильные мутагены (в т.ч. гепатоканцерогены), обладают также тератогенным и иммунодепрессивным действием. Токсич. действие обусловлено их взаимод. с нуклеоф. участками ДНК, РНК и белков.

В ряде стран Африки и Азии, где наблюдаются острые афлатоксикозы у людей, выявлена прямая корреляция между частотой заболевания населения раком печени и содержанием афлатоксинов в пищ. продуктах. Хим. детоксикация кормов аммиаком при повыш. давлении и т-ре (США, Франция) или пероксидом водорода (Индия) позволяет снизить содержание афлатоксинов до безопасного уровня. При этом, однако, теряется часть питат. ценности корма. Перспективна биол. детоксикация афлатоксинов и др. М. нек-рыми видами микроорганизмов. При употреблении животными кормов, загрязненных афлатоксином B_1, с молоком выделяется высокотоксичный афлатоксин M_1.

Трихотецены. Продуцируются грибами Fusarium sporotrichiella, Fusarium solani, Fusarium graminearum и др. Включают более 80 М., к-рые подразделяют на 4 типа: A, B, C и D. Представители группы А – токсин Т-2 и диацетоксискирпенол, группы В – дезоксиниваленол и ниваленол, группы С – роридин А, группы D – кротоцин. $ЛД_{50}$ для этих М. (мыши, перорально) варьирует от 6,7 мг/кг (токсин Т-2) до 46 мг/кг (дезоксиниваленол). Биосинтез трихотеценов осуществляется через лактон мевалоновой к-ты и фарнезилпирофосфат.

Трихотецены проявляют тератогенные, цитотоксич., иммунодепрессивные, дерматотоксич. св-ва, действуют на кровеносные органы, центр. нервную систему, вызывают лейкопению, геморрагич. синдром, ответственны за ряд пищ. микотоксикозов человека и животных. Токсич. св-ва обусловлены их участием в подавлении биосинтеза белка. Из всех трихотеценов прир. загрязнителями пищ. продуктов являются только 4 (они приведены в качестве представителей группы А и В).

Патулин. Впервые выделен в 1943 как антибиотик. Продуцируется грибом Penicillium expansum; $ЛД_{50}$ 17–36 мг/кг (мыши, перорально). Обладает высокими мутагенными св-вами. Ингибирует синтез белка, ДНК, РНК, ферменты, содержащие в активном центре группы SH.

Охратоксины. В эту группу входят охратоксины А, В и С. Продуцируются грибами Aspergillus ochraceus и Penicillium viridicatum. Наиб. токсичен охратоксин А ($ЛД_{50}$ 3,4 мг/кг, однодневные цыплята, перорально). Другие М. этой группы на порядок менее токсичны. Охратоксин А (им наиб. часто загрязняются пищ. продукты) в чистом виде нестабилен, чувствителен к действию света и кислорода, устойчив в р-рах. Эти М. обладают нефротоксич., тератогенным и иммунодепрессивным действием. Ингибируют синтез белка, нарушают обмен гликогена. Охратоксины ответственны за возникновение нефропатии у свиней.

Зеараленон и его производные (к этой группе относят 15 М.). Продуцируются грибами Fusarium graminearum. Для зеараленона $ЛД_{50}$ 10 000 мг/кг (крысы, перорально). Взаимод. с эстрадиолсвязывающими рецепторами в клетках-мишенях. Обладают эстрогенными и тератогенными сввами, а также антибактериальным действием в отношении грамположительных бактерий. В качестве прир. загрязнителей встречаются только зеараленон и зеараленол.

Содержание М. в пищ. продуктах и кормах варьирует в широких пределах и может достигать сотен мкг/кг. Оптим. т-ра токсинообразования лежит в пределах от 8–12 °С (токсин Т-2) до 27–30 °С (афлатоксины). Для основных М. в ряде стран установлены ПДК. В СССР в пищ. продуктах ПДК афлатоксина B_1 0,005, патулина 0,05, токсина Т-2 0,1, дезоксиниваленола 0,5 и 1,0 (в зависимости от вида продукта), зеараленона 1,0 мг/кг. Продуценты афлатоксинов поражают гл. обр. зерновые, масличные и бобовые культуры; про-

дуценты охратоксинов, зеараленона, трихотеценов типов А и В – зерновые; трихотеценов типа С – грубые корма, богатые клетчаткой; продуценты патулина – фрукты, овощи и продукты их переработки. Ежегодные потери с.-х. продукции в мире, связанные с загрязнением их М., превышают 15 млрд. долл. (1985). Потенциальная опасность загрязнения М. существует для 1 млрд. т с.-х. продукции.

Для определения М. в пробе его извлекают орг. р-рителем, осуществляют предварит. очистку, переводят (в случае необходимости) в летучее, флуоресцирующее или окрашенное соединение. На конечном этапе используют разл. виды хроматографии, для нек-рых М. – радиоиммунные и иммуноферментные методы.

Лит.: Тутельян В. А., Кравченко Л. В., Микотоксины, М., 1985; Trichothecenes – chemical, biological and toxicological aspects, ed. by Y. Ueno, Tokyo – Amst., 1983; Mycotoxins. Production, isolation, separation and purification, ed. by V. Betina, Amst. – [a. o.], 1984. *В. С. Соболев.*

МИКРОБИОЛОГИ́ЧЕСКИЙ СИ́НТЕЗ, пром. способ получения хим. соед. и продуктов (напр., *дрожжей кормовых*), осуществляемый благодаря жизнедеятельности микробных клеток. Иногда к М. с. относят также пром. процессы, основанные на использовании иммобилизованных клеток (*см. Инженерная энзимология*).

Нек-рые продукты М. с., напр. пекарские дрожжи, давно использовались человеком, однако широкое применение М. с. началось в 40–50-х гг. 20 в. в связи с освоением произ-ва пенициллина. К этому же времени относится возникновение новой отрасли народного хозяйства – микробиол. пром-сти.

В М. с. сложные в-ва образуются из более простых в результате функционирования ферментных систем микробной клетки. Этим он отличается от *брожения*, в результате к-рого также образуются разл. продукты обмена в-в микроорганизмов (спирты, орг. к-ты и др.), но преим. в результате ферментативного распада орг. в-в.

М. с. использует способность нек-рых организмов размножаться с большой скоростью (выделены бактерии и дрожжи, биомасса к-рых увеличивается в 500 раз быстрее, чем у самых урожайных с.-х. культур) и к «сверхсинтезу» – избыточному образованию продуктов обмена в-в (аминокислот, витаминов и др.), превышающему потребности микробной клетки. Такие микроорганизмы выделяют из прир. источников или получают их мутантные штаммы (напр., мутантные штаммы плесневых грибов продуцируют пенициллин в 100–150 раз быстрее, чем природные). В качестве продуцентов находят применение культуры, полученные методами генетич. инженерии, в к-рых функционирует чужеродный для них ген, напр.: в бактерии кишечной палочки (*Escherichia coli*) – *ген гормона* роста человека.

Для М. с. орг. соед. в качестве сырья применяют наиб. дешевые источники азота (напр., нитраты или соли аммония) и углерода (напр., углеводы, орг. к-ты, спирты, жиры, углеводороды, в т. ч. газообразные). М. с. включает ряд последоват. стадий. Главные из них – подготовка необходимой культуры микроорганизма-продуцента, выращивание продуцента, культивирование продуцента в заданных условиях, в ходе к-рого и осуществляется М. с. (эту стадию часто наз. ферментацией), фильтрация и отделение биомассы, выделение и очистка требуемого продукта (если это необходимо), сушка.

Ферментацию проводят в спец. реакторах (ферментерах), снабженных устройствами для перемешивания среды и подачи стерильного воздуха. Управление процессом может осуществляться с помощью ЭВМ. Наиб. удобно ферментацию осуществлять непрерывным способом – при постоянной подаче питат. среды и выводе продуктов М. с. Так производят, напр., кормовые дрожжи. Однако большинство метаболитов получают периодич. способом – с выводом продукта в конце процесса.

Для выделения и очистки в-в, получаемых с использованием М. с., используют экстракцию из водной фазы орг. р-рителями при разл. значениях pH, хроматографич. методы (в т. ч. ионообменную хроматографию), кристаллизацию, осаждение. При выделении продуктов белковой природы (ферменты, токсины) предварительно осаждают белки сульфатом аммония или орг. р-рителями. Мн. операции по выделению проводят на холоду вследствие нестабильности нек-рых продуктов обмена в-в.

Ниже приведены наиб. важные продукты М. с.

Антибиотики. Большинство антибиотиков накапливается вне клеток микроорганизма-продуцента, к-рыми в осн. являются актиномицеты, нек-рые грибы и бактерии (гл. обр. их мутантные формы). Антибиотики, употребляемые преим. в медицине, подвергаются высокой степени очистки. Антибиотики для лечения с.-х. животных имеют специфич. активность относительно наиб. распространенных для них заболеваний, напр. гельминтозов, кокцидиозов и др. Для добавки в корма обычно выпускают концентрат среды после выращивания в ней продуцента, иногда вместе с биомассой, содержащей значит. кол-во др. продуктов обмена в-в продуцента, в т. ч. витамины, аминокислоты, нуклеотиды и др.

Аминокислоты. Существ. преимущество М. с. аминокислот – возможность их получения в виде нрир. изомеров (L-форм). Продуцентами аминокислот служат гл. обр. мутанты, лишенные ряда ферментных систем, благодаря чему происходит сверхсинтез необходимого продукта. Обычно используют бактерии, относящиеся к роду Brevibacterium. Наиб. уд. вес среди аминокислот, вырабатываемых мировой пром-стью, занимают лизин и глутаминовая к-та. Получены мутанты микроорганизмов, способные к сверхсинтезу всех кодируемых аминокислот.

Нуклеозидфосфаты. Развитие М. с. нуклеотидов (ннозиновой, гуаниловой и др. к-т) связано с перспективами получения искусств. пищи, где их используют в качестве вкусовых добавок. При введении в состав среды для культивирования микроорганизмов метаболич. предшественников продуктов синтеза можно получать практически все известные нуклеозидфосфаты, в т. ч. АТФ. Накопление нуклеозидфосфатов происходит преим. вне клеток микроорганизмов.

Витамины, провитамины, коферменты. Методом М. с. производят в осн. витамин B_{12} и его коферментную форму. Продуцентами в этом процессе служат пропионовокислые бактерии. Для получения кормовых концентратов, содержащих витамин B_{12}, на отходах бродильной пром-сти (послеспиртовые, ацетоно-бутиловые барды и др.) применяют комплекс метанообразующих бактерий. Разработаны способы получения витамина B_2, β-каротина и дрожжей, обогащенных эргостеринами. При использовании соответствующих метаболич. предшественников возможен также М. с. никотинамидных коферментов, напр. никотинамидадениндинуклеотида.

Алкалоиды. Грибы рода спорынья (Claviceps) – продуценты эргоалкалоидов, в основе строения молекул к-рых лежит гетероцикл эрголин. Нек-рые из этих алкалоидов (напр., эргометрин и эрготамин) используют как маточные ср-ва. Описаны также многочисл. продуценты др. алкалоидов.

Гиббереллины. Их М. с. осуществляют при культивировании грибов, относящихся к классу аскомицетов (Ascomycetes), напр. Gibberella fujikuroi. Выделяют гиббереллины из фильтрата культуральной жидкости. По хим. природе все они являются тетрациклич. карбоновыми к-тами, относящимися к дитерпенам.

Ферменты. Продуцентами ферментов служат многочисл. представители микроскопич. грибов, нек-рые актиномицеты и др. бактерии. Технология получения ферментных препаратов упрощается, если фермент продуцируется в питат. среду. При выделении внутриклеточных ферментов необходимо предварительно разрушить клетки микроорганизмов. Для исследоват. работ, аналит. целей и т. п. обычно получают ферменты в виде гомогенных (индивидуальных) белков. При пром. переработке с.-х. сырья в пищ. пром-сти иногда применяют комплексные ферментные препараты. Так, при переработке растит. сырья ферментный комплекс должен содержать целлюлазы, гемицеллюлазы, нектиназы,

протеазы и нек-рые др. ферменты. Один из важнейших ферментов, получаемый с помощью М. с., – глюкоизомераза, катализирующая изомеризацию глюкозы во фруктозу. Образующийся глюкозо-фруктозный сироп используют в пищ. пром-сти вместо сахарозы.

Белково-витаминные препараты. Особое внимание как источник белка привлекает микробная биомасса. Производство такой биомассы на дешевом сырье рассматривают как одно из ср-в устранения растущего белкового дефицита в питании животных. Наиб. интенсивное развитие получили пром. методы М. с. кормовых дрожжей, применяемых в виде сухой биомассы как источник белка и витаминов в животноводстве. Для выращивания кормовых дрожжей используют углеводороды, гидролизаты разл. отходов деревообрабатывающей пром-сти, непищевых растит. материалов (подсолнечная лузга, стержни кукурузных початков и т. п.), сульфитные щелока, разл. виды барды и т. д. Дрожжи, к-рые используют для получения белково-витаминных препаратов из углеводородов, обладают специфич. ферментными системами, позволяющими осуществлять акт первичного окисления углеводородов и затем ассимилировать их, накапливая значит. биомассу. Кроме жидких углеводородов в качестве ассимилируемых компонентов среды м. б. использованы газы (напр., метан), пропускаемые в среду, содержащую минер. компоненты, в к-рой происходит размножение клеток метанокисляющих микроорганизмов. Для получения кормовых микробных препаратов в качестве компонентов среды м. б. также использованы этанол, метанол, уксусная к-та. Культивирование дрожжей на углеводородах требует высокой культуры произ-ва. В частности, необходима надежная герметизация аппаратуры, исключающая вынос микробных клеток в окружающую среду.

К числу продуктов М. с. относятся также нек-рые ср-ва защиты растений, напр. бактериальные энтомопатогенные препараты, вызывающие гибель вредных насекомых и предотвращающие их массовое размножение, и мн. *бактериальные удобрения*.

Частный случай М. с. – микробиол. трансформация орг. соединений. Она осуществляется благодаря высокой активности специфич. ферментных систем микроорганизмов, к-рые катализируют превращ. в-ва без изменения его осн. структуры. Наиб. изучена трансформация стероидных соед., напр. их дегидрирование, деацетилирование и гидроксилирование в строго определенных положениях. Благодаря широкой возможности подбора микроорганизмов (носителей специфич. ферментных систем) метод микробиол. трансформации получает все большее распространение.

Лит.: Безбородов А. М., Биохимические основы микробиологического синтеза, М., 1984, Промышленная микробиология и успехи генетической инженерии, под ред. Г. К. Скрябина, М., 1984. *А. М. Безбородов.*

МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, раздел *радиоспектроскопии*, изучающий электромагн. спектры сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн (частоты $\omega \approx 10^9$–10^{12} Гц). В этой части спектра проявляются вращат. переходы молекул, к-рые наблюдают гл. обр. в газах, поэтому М. с. называют также радиоспектроскопией газов. Измерение частот линий *вращательных спектров* позволяет определять структуру молекулы.

В микроволновой области вращат. спектр двухатомной молекулы AB, обладающей дипольным моментом, представляет собой ряд линий, находящихся на практически одинаковом расстоянии $2B_v$ друг от друга. Величина B_v наз. вращательной постоянной; $B_v = h/8\pi c I_v$, где h – постоянная Планка, c – скорость света, v – колебат. квантовое число, I_v – момент инерции, $I_v = \mu r_v^2$, μ – приведенная масса, $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$, m_A и m_B – массы атомов A и B соотв., r_v – межъядерное расстояние. Зная m_A и m_B, экспериментально измерив B_v, можно рассчитать r_v. Чаще всего определяют B_0, I_0 и r_0 (для $v = 0$). Измерить и рассчитать эти величины в возбужденных колебат. состояниях для $v \geqslant 1$ значительно труднее, т. к. интенсивность линий уменьшается с ростом v. Из значений B_0, B_1, B_2 и т. д. можно найти B_e и соответствующее равновесное расстояние r_e, отвечающее минимуму потенц. кривой исследуемой молекулы.

Для молекулы из N атомов измеряют три вращат. постоянные A_0, B_0 и C_0, по к-рым можно установить структуру молекулы лишь частично. Однако в случае молекул с $N \leqslant 15$ с использованием изотопного замещения удается вычислить все структурные параметры. При этом находят расстояния r_s, к-рые меньше отличаются от r_e, чем r_0. Для мн. простых многоатомных молекул (H_2O, NH_3, SO_2 и т. д.) рассчитаны все три параметра – r_e, r_0 и r_s. Иногда определяют r_z – расстояние между средними положениями ядер, что позволяет совместно анализировать спектроскопич. и электронографич. данные и таким образом изучать строение сложных молекул с высокой точностью.

Микроволновый спектрометр состоит из источника излучения (чаще всего клистрона), ячейки с исследуемым в-вом (или иногда объемного резонатора), детектора (полупроводникового или болометра) и устройства, позволяющего модулировать частоты спектральных линий внешним электрическим (*Штарка эффект*) или магн. полем (*Зеемана эффект*). Ширина спектральной линии обусловлена гл. обр. эффектом Доплера и соударениями молекул. Чтобы уменьшить роль соударений, эксперимент проводят при низких т-рах (200 К) и давлениях газа ($\approx 0{,}13$ Па, 10^{-3} мм рт. ст.) или используют мол. пучки, в к-рых практически отсутствуют соударения молекул. Это обусловливает высокую разрешающую способность метода ($\omega/\Delta\omega \approx 10^5$–$10^6$). Погрешности определения частот ω, а следовательно, B_0 и r_0 крайне малы ($\Delta B_0 \sim 10^{-5}$ см$^{-1}$, $\Delta r_0 \sim 10^{-5}$ нм), что позволяет установить геом. параметры двухатомных молекул с наивысшей точностью по сравнению с др. методами исследования структуры (в частности, дифракционными).

М. с. дает возможность измерить с большой точностью дипольные моменты молекул в основном и колебательно-возбужденных состояниях по расщеплению вращат. линий, обусловленному взаимодействиями электрич. и магн. моментов атомных ядер с внеш. электрич. полем. Вследствие взаимод. квадрупольного момента ядра с электрич. внутримолекулярным полем возникает квадрупольная сверхтонкая структура спектров, к-рая дает информацию о спине, квадрупольном и магн. моментах ядер, входящих в состав молекулы. Повышение чувствительности детекторов и использование резонансных методов («лазерной накачки») позволяет значительно расширить возможности М. с., напр. исследовать изотопич. модификации молекул с низким естеств. содержанием изотопов, а также молекул с практич. нулевым дипольным моментом (напр., CH_3D).

М. с. применяют для определения параметров межзвездной среды (т-ры, давления), качеств. и количеств. анализа смесей газов (по положению и интенсивности линий микроволновых спектров), изучения строения неустойчивых частиц (радикалов, ионов, промежут. продуктов, образующихся в результате пиролиза или при действии электрич. разряда), молекул, стабилизир. ван-дер-ваальсовыми связями (комплексы благородных металлов с NH_3, H_2O).

Лит.: Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, пер. с англ., М., 1959; Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Сидоова Н. И., Определение геометрического строения свободных молекул, Л., 1978; Хьюбер К. П., Герцберг Г., Константы двухатомных молекул, пер. с англ., ч. 1–2, М., 1984, Yamamoto S. [a. o.], «J. Phys. Chem.», 1985, v. 89, № 15, p. 3298–3304 *В. И. Тюлин, В. С. Мастрюков.*

МИКРОГРАФИЯ, см. *Репрография*.

МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ, заключение небольших кол-в в-ва в оболочку пленкообразующего материала (микрокапсулу); один из видов *капсулирования*. Содержимое микрокапсул может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии и представлять собой индивидуальное в-во или смесь; размер микрокапсул – от долей мкм до неск. мм; содержание капсулируемого в-ва обычно составляет 70–85% от массы капсулы (иногда 95–99%). Оболочка микрокапсул м. б. одно- или многослойной (толщина – от долей мкм до неск. десятков мкм), а в зависимости от св-в образующего ее в-ва – эластичной или жесткой. В качестве материалов для оболочки капсул (т. наз. пленкообразую-

щих) используют высокомол соед. животного и растит. происхождения, напр. белки (желатин, альбумин, казеин), декстраны, производные целлюлозы (метил-, этил-, ацетил-, нитро- и карбоксиметилцеллюлозу), прир. смолы (камеди, шеллак), синтетич. полимеры и олигомеры – полиолефины, поливиниловый спирт, поливинилацетат, ПВХ, полиакриламид, эпоксидные и полиэфирные смолы, полиамиды, полиорганосилоксаны, а также парафины и стеарины.

Технол. приемы М. основаны на процессах пленкообразования на границах раздела жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело, газ(пар) – жидкость, газ(пар) – твердое тело. Пленкообразование при М. (размер капсул от неск. мкм до неск. мм) можно разделить на три вида: 1) из р-ров пленкообразующего в-ва, 2) из расплавов пленкообразующего в-ва, 3) в результате полимеризации или поликонденсации низкомол. в-в на пов-сти капсулируемого в-ва.

В первом случае капсулируемое в-во диспергируют в р-ре полимера, а затем, изменяя т-ру или pH среды, испаряя часть р-рителя или вводя осадитель для пленкообразующего, выделяют из р-ра фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы отлагаются на пов-сти капсулируемых частиц, образуя сплошную оболочку, к-рая затвердевает при понижении т-ры, удалении р-рителя, введении осадителя или сшивающего агента. М. завершают отделением микрокапсулир. продукта от среды с помощью центрифугирования, фильтрования или декантации с послед. промыванием и высушиванием для удаления остатков р-рителей из оболочки микрокапсул. М. из р-ра осуществляют в аппаратах с мешалками, распылит. камерах, а также в псевдоожиженном слое, образуемом частицами капсулируемого в-ва.

Во втором случае капсулируемое в-во и термопластич материал (или воск) диспергируют в нагретой жидкой среде (напр., в вазелиновом масле или парафине) или формуют в виде капли полимера, содержащей капсулируемое в-во, с помощью спец. устройств (типа «труба в трубе» или перфорир. ротора); при этом частицы капсулируемого в-ва обволакиваются расплавом, к-рый при охлаждении затвердевает, образуя пленку.

При М. в результате поликонденсации один из сомономеров растворяют в орг. р-рителе, другой – в воде. В одной из фаз диспергируют капсулируемое в-во; при контакте фаз происходит межфазная поликонденсация с образованием полимерной (полиамидной, полиэфирной или др.) оболочки микрокапсул. Для М. используют также полиприсоединение диизоцианатов и гликолей или диаминов с образованием оболочек из полиуретанов или полимочевин, а также полимеризацию олефинов на пов-сти частиц капсулируемого в-ва в присут. катализатора Циглера-Натты.

При необходимости получения микрокапсул с размером от долей мкм до неск. мкм из расплавов или путем полимеризации М. осуществляют на границе с газообразной фазой. Пользуясь методами получения аэрозолей, капсулируемое в-во диспергируют в среде инертного газа и подают в газовый поток, содержащий микрокапли расплава полимера или пары мономера, способного к полимеризации в присут. катализатора. При этом обычно используют мономеры, отличающиеся большой упругостью паров и высокой реакц. способностью; катализаторы – газообразные соединения. Иногда частицы капсулируемого в-ва и пленкообразующего материала (расплава) заряжают разноименными электростатич. зарядами.

Высвобождение капсулируемого в-ва из оболочек может происходить при их мех. разрушении (раздавливании, истирании, ультразвуковом воздействии, разрыве изнутри парами или газообразными в-вами, выделяющимися при изменении внеш. условий), растворении оболочек или в результате диффузии капсулируемого в-ва через стенку микрокапсулы.

М. позволяет длительно хранить реакционноспособные, неустойчивые или быстро портящиеся в-ва, осуществлять регулируемое введение реагентов в хим. р-ции, безопасно работать с токсичными в-вами и придавать жидким в-вам вид сыпучих продуктов и т. д.

В виде микрокапсул производят клеи, фотоматериалы для цветной фотографии, фотобумаги с высокой разрешающей способностью, герметики, лаки, красители, в т. ч. красители для самокопирующей бумаги, р-рители, щелочи, углеводородные топлива и масла, разл. лек. препараты, ароматич. добавки к пищ. продуктам и косметич. ср-вам, кремы для обуви и др.

Для временной изоляции от внеш. среды М. могут быть также подвергнуты катализаторы и инициаторы полимеризации, синтетич. олигомеры и полимеры, высокореакционноспособные компоненты твердых топлив, вирусные препараты, используемые для борьбы с вредителями с.-х. культур, и др.

Лит Солодовник В Д, Микрокапсулирование, М, 1980, Айсина Р Б, Казанская Н Ф, в кн Итоги науки и техники Сер Биотехнология, т 6, М, 1986, с 6–52

А Б Давыдов, В Д Солодовник

МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИ́Я, метод качеств. микрохим. анализа, основанный на образовании характерных кристаллич. осадков при действии небольших кол-в реактивов на каплю (ок. 10^{-3} мл) анализируемого р-ра на предметном стекле. Осадок исследуют под микроскопом (увеличение в 60 и более раз); о его составе судят гл. обр. по форме кристаллов, а также по их цвету и размеру. Образующиеся кристаллы приобретают характерную форму только при медленном выделении, т. е. в разб. р-рах. При высоких концентрациях осаждаемых в-в, а также при наличии посторонних соед. возможно искажение формы кристаллов. В таких случаях для идентификации осадка определяют под поляризац. микроскопом кристаллографич. и кристаллооптич. характеристики кристаллов (напр., углы между гранями), зависящие не от их формы, а от хим. состава. М. применяют обычно для анализа очень небольших объектов (растит. клеток, включений в металлах, минералах и т. д.). Предел обнаружения орг. и неорг. соед. достигает 10^{-6}–10^{-9} г в капле р-ра.

Лит Коренман И М, Микрокристаллоскопия, М, 1955

И М Коренман

МИКРОУДОБРЕ́НИЯ, минеральные удобрения, содержащие микроэлементы (B, Fe, I, Co, Mn, Cu, Mo, Zn и др.). Растит. организмы потребляют микроэлементы в небольших кол-вах, но без них невозможны нормальные рост и развитие растений, поскольку замедляются ферментативные р-ции, что приводит к ухудшению обмена в-в, уменьшению интенсивности дыхания, фото- и биосинтеза и др. Высокая эффективность М. достигается только при достаточном обеспечении растит. организмов осн. питат. в-вами, входящими в состав азотных, калийных и фосфорных удобрений; вместе с тем использование М. повышает эффективность действия макроудобрений на 10–12%. Наиб. эффект в возрастании урожаев с.-х. культур и улучшении их качества (напр., увеличение содержания сахара в корнях сахарной свеклы и крахмала в клубнях картофеля) достигается при сбалансир. применении М. и макроудобрений.

В качестве М. используют техн. соли и их р-ры, отходы пром-сти (шламы, шлаки, отработанные катализаторы и др.), комплексонаты металлов и др. в-ва, содержащие микроэлементы. М. приготовляют растворением техн. солей в воде или введением добавок перечисл. порошкообразных либо жидких компонентов в макроудобрения при их произве. Способы применения М.: внесение в почву в составе макроудобрений, обработка р-рами микроэлементов семян и растений при их некорневой подкормке и предпосевном намачивании. См. также *Борные удобрения, Железные удобрения, Иодные удобрения, Кобальтовые удобрения, Марганцевые удобрения, Медные удобрения, Молибденовые удобрения, Цинковые удобрения.*

Лит Катальмов М В, Микроэлементы и микроудобрения, М – Л, 1965, Аносов П И, Микроудобрения Справочная книга, Л, 1978, Пейве Я В, Агрохимия и биохимия микроэлементов Избр труды, М, 1980, Панников В Д, Минеев В Г, Почва, климат, удобрение и урожай, 2 изд, М, 1987, Федюшкин Б Ф, Минеральные удобрения с микроэлементами технология и применение, Л, 1989

Б Ф Федюшкин

МИКРОФИЛЬТРА́ЦИЯ, см *Мембранные процессы разделения.*

МИКРОХИМИ́ЧЕСКИЙ АНА́ЛИЗ, совокупность методов и приемов хим. анализа, используемых при анализе проб массой 10^{-3}–10^{-2} г для твердого образца или объемом 0,1–1 мл для р-ра или газа. В основу М. а. положены разл. методы, позволяющие определять в малом образце не только осн. компоненты, но и элементы-примеси.

В качественном М. а. компоненты идентифицируют по р-циям на фильтровальной бумаге (см. *Капельный анализ*) или в капле р-ра по изменению окраски или образованию осадка (см. *Микрокристаллоскопия*).

В количественном М. а. используют те же методы, что и для макрохим. анализа, напр. простой и достаточно универсальный метод–*титриметрия* (погрешность измерения объема титранта до $1 \cdot 10^{-3}$ мл). Конечную точку титрования обычно устанавливают электрохим. или фотометрич. методом. В элементном микроанализе орг. в-в, к-рый имеет особенно большое значение, широко используют гравиметрию (погрешность взвешивания до 10^{-6} г). Распространение в М. а. получили фотометрия, кулонометрия, потенциометрия, вольтамперометрия, кинетич. методы.

Главное направление развития М. а.– использование физ. методов (напр., масс-спектрометрии, атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновского локального анализа, лазерной аналит. спектроскопии). Совр. методы М. а. позволяют в одной микропробе или на пов-сти твердого тела определять более 50–60 элементов.

Для анализа проб массой порядка 10^{-9} г или объемом 10^{-3} мл был развит ультрамикрохимический анализ, в к-ром все операции выполняют на предметном столике микроскопа в капиллярных сосудах с помощью микроманипуляторов.

Лит. Алимарин И. П., Фрид Б. И., Количественный микрохимический анализ минералов и руд, М., 1961, Локальные методы анализа материалов, М., 1973, Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Качественный и количественный ультрамикрохимический анализ, М., 1974, Методы количественного органического микроэлементного анализа, под ред. Н. Э. Гельман, М., 1987, Ma T., Horak V., Microscale manipulations in chemistry, N. Y., 1976

МИКРОЭЛЕМЕ́НТЫ, хим. элементы, содержащиеся в к.-л. системе (организме, удобрении, руде) в низких концентрациях (обычно 0,001% по массе и менее). Термин «М.» используют особенно широко применительно к макроорганизмам. Среднее содержание М. в живом в-ве (см. *Геохимия*) составляет, напр., для Al $5 \cdot 10^{-3}$, Ba $3 \cdot 10^{-3}$, Sr $2 \cdot 10^{-3}$, Mn и B $1 \cdot 10^{-3}$, Ti $8 \cdot 10^{-4}$, F и Zn $5 \cdot 10^{-4}$, Mo $1 \cdot 10^{-5}$%. М. могут накапливаться в разл. тканях или органах. Так, I накапливается в щитовидной железе, F–в костях, Cu–в крови моллюсков, Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Ti, V, Cr–в синезеленых водорослях, Sr–в радиоляриях акантариях, Fe–во мхах.

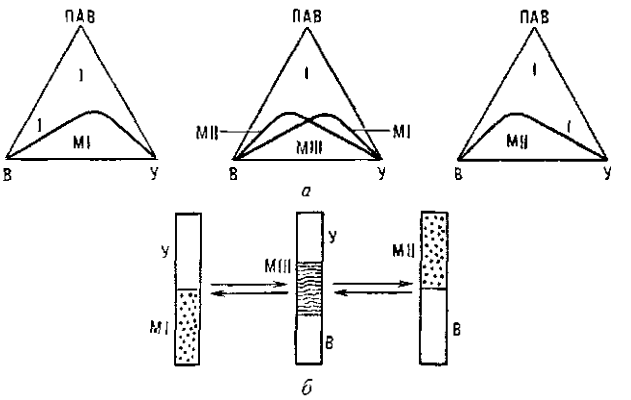
М. выполняют важную физиол. роль и необходимы для нормальной жизнедеятельности. Дефицит или избыток их приводит к т. наз. биогеохим. эндемиям–заболеваниям растений, животных и человека. Территории распространения этих заболеваний наз. биогеохим. провинциями. Так, распространение эндемич. зоба во мн. горных и внутриконтинент. районах связано с дефицитом I в пище и воде, кариес зубов–с дефицитом F в воде, флюороз–тяжелое заболевание скелета–с избытком F, болезни домашних животных–с дефицитом Co в кормах, т.наз. щелочная болезнь животных–с избытком Se в почве, подагра–с избытком Mo в воде, болезни культурных растений–с дефицитом B, Mo, Cu и др. в почве. Для борьбы с дефицитом М. используют фторирование питьевой воды, иодирование поваренной соли, препараты Co (витамин B_{12}) в медицине, минер. подкормку домашних животных (Co, F, I), для растений–*микроудобрения*.

Лит.: Перельман А. И., Геохимия, М., 1979, с. 30, 199, Барабанов В. Ф., Геохимия, Л., 1985, с. 166

А. И. Перельман

МИКРОЭМУ́ЛЬСИИ, многокомпонентные жидкие коллоидные системы (микрогетерог. жидкости), характеризующиеся термодинамич. устойчивостью. Обычно прозрачны или слабо опалесцируют. Образуются самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной р-римостью (в простейшем случае при смешении воды и углеводорода) в присут. мицеллообразующих ПАВ. Как правило, система содержит также электролит и немицеллообразующее ПАВ (спирт, амин, эфир или др.), наз. ко-ПАВ (или со-ПАВ). Размер частиц дисперсной фазы (микрокапель) составляет 10–100 нм.

При изменении числа компонентов, состава или т-ры в системе происходят макроскопич. фазовые превращ., к-рые подчиняются *фаз правилу* и анализируются с помощью *диаграмм состояния*. Обычно строят «псевдотройные» диаграммы, рассматривая в качестве одного компонента углеводород (масло), в качестве другого–воду и электролит, в качестве третьего–ПАВ и ко-ПАВ. В плоскости треугольника составов (см. *Многокомпонентные системы*) кривая отделяет область I существования однородной (в макроскопич. смысле) М. от областей, где М. расслаивается (см. рис.). Однородная М. в зависимости от состава или природы



Концентрационные треугольники для системы вода (В)–углеводород (У)–ПАВ (*а*) и фазовые переходы между типами микроэмульсий (*б*). I–однородная (в макроскопич. смысле) микроэмульсия, I′ и I″–мицеллярные системы на основе ПАВ, MI, MII, MIII–расслаивающиеся микроэмульсии с избытком углеводорода, воды и обеих сред соответственно

компонентов может представлять собой либо равномерную смесь (ко-солюбилизат) всех компонентов, либо лиотропную жидкокристаллич. фазу (мезофазу). Непосредственно вблизи кривой сосуществуют набухшие *мицеллярные системы* типов ПАВ–вода с солюбилизир. углеводородом (область I′) и ПАВ–углеводород с солюбилизир. водой (область I″). Расслаивающаяся М. представляет собой набухшую мицеллярную систему углеводород–вода, к-рая в зависимости от условий (состав, т-ра, природа компонентов и др.) равновесно сосуществует либо с избытком почти чистого углеводорода (MI), либо с избытком воды (MII), либо с избытком обоих чистых компонентов (MIII).

MI и MII, а также набухшие мицеллярные системы на основе ПАВ (области I′ и I″) хорошо описываются моделью сферич. монодисперсных невзаимодействующих микрокапель, равномерно распределенных в дисперсионной среде, а именно: MI и система типа I′–дисперсии микрокапель углеводорода в водной среде, MII и система типа I″–дисперсия микрокапель воды в углеводородной среде. Микрокапли в этих дисперсиях стабилизированы монослоями ПАВ и ко-ПАВ. MIII не описываются сферич. моделью. Для них предложено неск. моделей, из к-рых наиб. распространение получила модель губчатой структуры с хаотич. распределением микрообластей воды и масла, разделенных тончайшими пленками (бислоями) ПАВ.

Фазовые переходы MI ⇄ MIII ⇄ MII при постоянных т-ре и кол-вах воды и углеводорода вызываются изменением концентраций электролита, ПАВ или ко-ПАВ. На рис. схематически показан постепенный переход от MI (микрокапли углеводорода в воде) к MIII и MII (микрокапли воды в углеводороде). Наиб. подробно исследовано изменение содержания в системе электролита, к-рый влияет на межчастичное взаимод., а также изменяет коэффициент распределения ПАВ между водной и углеводородной средами.

Помимо содержания электролита, фазовому переходу способствуют: увеличение длины алкильной цепи ПАВ, степень ароматичности масла, введение в качестве ко-ПАВ высших маслорастворимых спиртов, повышение т-ры (в случае неионогенных ПАВ). Фазовый переход наблюдается также при уменьшении длины цепи (числа атомов С) в углеводороде, уменьшении числа оксиэтиленовых групп в ПАВ, введении в качестве ко-ПАВ короткоцепочечных водорастворимых спиртов и снижение т-ры (для большинства ионогенных ПАВ).

Информацию о структуре М., состоянии межфазных пленок, межчастичных взаимод. и др. получают по данным светорассеяния, фотон-корреляц. спектроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, ЭПР, ЯМР и др.

М.– лиофильные системы (см. *Лиофильность и лиофобность*). Образование микрокапель размером 5–10 нм соответствует очень низким значениям межфазного натяжения σ_{12} на границе между равновесно сосуществующими жидкими фазами – до 10^{-2}–10^{-3} Н/м. При переходах МI ⇄ МIII или МII ⇄ МIII значение σ_{12} достигает 10^{-4}–10^{-6} Н/м.

Для многих М. найдены критич. точки, в к-рых исчезает граница между сосуществующими фазами. О приближении к критич. точке свидетельствует резкое повышение электрич. проводимости М. (на 4–5 порядков), увеличение размера канель и их бесконечное агрегирование (перколяция). В рамках флуктуац. теории *критических явлений* радиус корреляции флуктуаций концентрации (состава системы) связан степенной зависимостью с т-рой, кол-вом солюбилизированного в микрокапле компонента, концентрацией электролита и др.

Применение М. обусловлено их способностью поглощать большие объемы воды или углеводородной жидкости, а также солюбилизировать в микрокаплях примеси и загрязнения. Перспективно использование М. для повышения нефтеотдачи (коэф. извлечения нефти из пластов), поскольку системы типа МI (в избытке нефть) или МII (в избытке вода) характеризуются очень низкими значениями межфазного натяжения. Это позволит снизить расход ПАВ по сравнению с чисто водными дисперсиями ПАВ, закачиваемыми в пласт; кроме того, увеличивается подвижность нефти, облегчается ее отрыв от твердой породы, ускоряется слияние макрокапель нефти (коалесценция). М. обладают эффективным моющим и дезинфицирующим действием, являются удобной формой для диспергирования лек. ср-в, р-рителей и др., служат средой для проведения хим. р-ций (см. *Мицеллярный катализ*). М. являются комплексы вода – липид – белок, к-рые участвуют в метаболизме жиров, липопротеинов и т. п. М. с перфторир. углеводородами – перспективные кровезаменители.

Лит.: Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии, под ред. К. Миттела, пер. с англ., М., 1980.

Г. П. Ямпольская.

МИЛЛО́НА РЕА́КЦИЯ, цветная качеств. р-ция на белки и фенолы. При добавлении к р-ру белка реактива Миллона [р-р $HgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$ в разб. HNO_3, содержащей примесь HNO_2] образуется белый осадок денатурир. белка. При стоянии (быстрее при нагр. до 50 °С) осадок окрашивается сначала в розовый или желтый, а затем в пурпурно-красный цвет. Красное окрашивание обусловлено образованием ртутных солей нитрофенолов, благодаря присутствию в белке остатков тирозина. Присутствие в белке остатков триптофана дает буро-красное окрашивание. Р-ции мешают анионы хлора, H_2O_2, этанол, большие концентрации минер. солей. Для приготовления реактива Миллона 40 г Hg раств. при нагр. в 57 мл конц. HNO_3, р-р разбавляют двумя объемами воды и жидкость сливают с отстоявшегося осадка. Р-ция предложена Э. Миллоном в 1849.

В. В. Баев.

МИНЕРА́Л (от позднелат. minera – руда), прир. твердое тело с характерными хим. составом, кристаллич. структурой и св-вами. Образуется в результате физ. и хим. процессов (экзогенных, эндогенных и метаморфических; см. *Полезные ископаемые*) в глубинах и на пов-сти Земли, Луны, др. планет и космич. тел. М.– составная часть горных пород, руд и метеоритов. Как исключение к М. относят жидкую ртуть и прир. амальгамы, аморфные опал и аллофан (водный силикат алюминия). Выделяют также метамиктные М., к-рые утратили кристаллич. строение в результате радиоактивного распада. М., как правило,– неорг. в-ва, но иногда к ним относят кристаллич. орг. соединения (в частности, оксалаты), нек-рые твердые углеводороды и ископаемые смолы (компоненты янтаря). Воду, в отличие от льда, обычно не считают М. По мнению В. И. Вернадского, однако, М. являются не только твердые прир. образования, но также жидкости и газы.

Понятие М. употребляют для обозначения минеральных индивида, вида и разновидности. Минер. индивиды – отдельные кристаллы или кристаллич. зерна. Их размеры варьируют от 1–100 нм (коллоидные М.) до неск. м. Минер. вид – совокупность минер. индивидов одинаковой структуры, хим. состав к-рых может изменяться в определенных пределах без изменения структуры. М. одинакового состава, но разной структуры – полиморфные модификации (напр., алмаз и графит, кальцит и арагонит) – относят к разным минер. видам. Непрерывные ряды твердых р-ров (изоморфные смеси) условно делят на неск. минер. видов. Так, в двухкомпонентных твердых р-рах выделяют обычно три минер. вида (с содержанием одного из компонентов 100–75, 75–25 и 25–0 мол. или ат. %), реже два (0–50 и 50–100 мол. или ат. %), а в трехкомпонентных – семь или три. Минер. разновидность выделяют внутри минер. вида по особенностям структуры, состава, морфологии и св-в. Известно ок. 3000 минер. видов и почти столько же разновидностей.

Называют М. по составу, месту находки, особенностям морфологии, характерному св-ву, в честь ученых, путешественников, космонавтов, политич. деятелей и т. д.

Структура. Структурными единицами в узлах кристаллич. решетки м. б. атомы (как, напр., в алмазе), ионы (напр., Na^+, UO_2^{2+}, NH_4^+, H_3O^+, Cl^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}), а также молекулы (S_8 в сере, As_4S_4 в реальгаре). Они удерживаются в структуре благодаря ионной, ковалентной, металлич. и водородной связям, а также ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. В т. наз. гомо(изо)десмич. структурах имеется только один тип связи (ковалентная в алмазе, ионная в галите, металлическая в золоте); но гораздо чаще встречаются гетеро(анизо)десмич. структуры с неск. типами связи. Пространств. расположение структурных единиц, связанных наиб. прочными связями, определяет геом. «мотив» структуры: островной (в т. ч. кольцевой), цепочечный, ленточный, слоистый, каркасный, координационный. В структуре каждого М. выделяют элементарную ячейку с соответствующей симметрией и параметрами (см. *Кристаллы*).

Реальная структура М. отличается от идеальной наличием дефектов (вакансии в отдельных узлах кристаллич. решетки, примесные атомы или ионы в узлах или между узлами, изменение валентности у части ионов) и дислокаций. Упорядочение вакансий может приводить к увеличению одного из параметров элементарной ячейки. Для слоистых М. (слюды, графит, молибденит и др.) характерна политипия, при к-рой происходит небольшой сдвиг слоев (пакетов) относительно друг друга с изменением периодичности в их чередовании. В результате разл. политипии одного М. отличаются друг от друга параметрами вдоль одной из осей (причем эти параметры кратны одной и той же величине). При этом может происходить изменение вида симметрии элементарной ячейки вплоть до измеиения сингонии. Однако существ. перестройки структуры, как при полиморфизме, не происходит.

Кроме того, атомы или ионы в нек-рых М. могут распределяться по узлам кристаллич. решетки закономерно или статистически; соответственно различают упорядоченные и неупорядоченные структуры.

Химический состав и формулы. В состав М. входят все стабильные и долгоживущие изотопы элементов периодич. системы, кроме инертных газов (хотя Ar и He могут накапливаться в М. как продукты радиоактивного распада). Различают видообразующие элементы и элементы-примеси, содержание к-рых в М. составляет соотв. единицы – десятки

и единицы – доля процента по массе. К последним обычно относят редкие и рассеянные элементы: Rb, Cs, Ra, Sc, Ga, In, Tl, Ge, Hf, Th, РЗЭ, Re, I, Br и др., к-рые, как правило, не образуют самостоятельных М. Примеси м. б. структурными (изоморфными) или механическими (адсорбир. элементы и соед., газово-жидкие микровключения, микроскопич. и субмикроскопич. включения др. М.), что связано с условиями образования М. и с особенностями его кристаллич. структуры.

По числу (один, два или больше) видообразующих элементов среди М. выделяют соотв. простые в-ва, бинарные и более сложные соединения. Бинарные соед. преобладают среди интерметаллидов (напр., Au_2Bi, Pd_3Sn, Pt_3Fe), карбидов, нитридов, силицидов (Fe_3C, FeSi, CrN), характерны для неск-рых халькогенидов (PbS, NiSe, Bi_2Te_3, NiAs, $FeSb_2$), простых оксидов (MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2), галогенидов (NaCl, KCl, MgF_2, CaF_2). К более сложным соед. относятся неск-рые интерметаллиды (Au_8PbTe, $CuPt_2Fe$), карбиды и фосфиды (Fe_2NiP, $Fe_{20}Ni_3C$), большая часть халькогенидов (Cu_3FeS_4, CoAsS, Ag_3SbS_3), гидроксиды и сложные оксиды (AlOOH, $FeCr_2O_4$), все соли кислородсодержащих к-т ($Ca_5[PO_4]_3(F, Cl, OH)$), часть галогенидов (NH_4Cl, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) и все т. наз. галогеносоли ($Na[BF_4]$, $Na_3[AlF_6]$). Характерная особенность силикатов, боратов и ванадатов – наличие полимерных анионов. В силикатах в строении анионного радикала принимают участие (кроме Si и O) Al, B и Be.

Состав неск-рых М. относительно постоянен (кварц, гематит и др.), однако большинство М. имеют переменный состав, как, напр., члены изоморфных рядов в двух-, трех- и многокомпонентных системах.

Состав М. выражается хим. ф-лой. Эмпирич. ф-ла отражает соотношения входящих в состав М. элементов, к-рые располагаются в ней слева направо по мере увеличения номера группы в периодич. системе, а для элементов одной группы – по мере уменьшения их порядковых номеров, напр. кобальтин CoAsS, сподумен $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Кристаллохим. ф-ла отражает связь состава со структурой. Она записывается по определенным правилам: сначала катионы; затем анионы, при этом комплексные анионы заключают в квадратные скобки; после аниона т. наз. дополнит. анионы (F^-, Cl^-, OH^-, O^{2-}); молекулы воды обычно записываются в конце ф-лы; изоморфные элементы ставят в круглые скобки через запятую. Можно указать мотив полимерного аниона: цепочечный или ленточный (∞), слоистый ($\infty\infty$), каркасный ($\infty\infty\infty$). Напр., кристаллохим. ф-ла кобальтина имеет вид Co[AsS], сподумена – $LiAl[Si_2O_6]_\infty$, талька – $Mg_3[Si_4O_{10}]_{\infty\infty}(OH)_2$, альбита – $Na[AlSi_3O_8]_{\infty\infty\infty}$. Степень окисления указывают справа вверху от символа элемента, а координац. число – слева вверху в круглых скобках, напр.: магнетит $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, андалузит $^{(6)}Al^{(5)}Al[SiO_4]O$. Ф-лы М., для к-рых характерны разнообразные изоморфные замещения, записывают в обобщенном виде, напр. блеклые руды $M^+_{10}M^{2+}_2[Y_4X_{13}]$, где M^+ – Cu, Ag; M^{2+} – Fe, Zn, Cu, Hg, Cd, Mn; Y – As, Sb, Bi, Te; X – S, Se.

В составе М. может присутствовать вода: связанная, или конституционная, в ионизир. виде (OH^-, H_3O^+); кристаллизационная в виде молекул H_2O, кол-во к-рых в элементарной ячейке постоянно, и свободная (адсорбированная, капиллярная, межслоевая и др.), кол-во к-рой непостоянно, что обозначается $n \cdot H_2O$ или aq. М. может содержать одновременно неск. типов воды, что отражается в кристаллохим. ф-лах, напр.: гипс $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$, гидромусковит $(K, H_3O^+)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$.

Реальный состав М. всегда отличается от идеальной ф-лы минер. вида. Так, ф-ла минер. вида сфалерита – ZnS, а в результате хим. анализа конкретного образца сфалерита м. б. получена, напр., такая ф-ла: $(Zn_{0,70}Fe_{0,15}Mn_{0,10}Cd_{0,03}In_{0,02})S$.

Классификация. Общепринятой классификации М. нет. Наиб. рациональной классификацией минер. видов считают кристаллохимическую, к-рая в равной степени учитывает хим. состав и структурные особенности М. и позволяет выявлять взаимосвязи между составом, кристаллич. структурой, св-вами и морфологией (см. ниже) М. Так, иногда М. подразделяют по составу на шесть типов: самородные элементы (простые в-ва), интерметаллиды, карбиды и им подобные, халькогениды, кислородные соед., галогенидные соединения. В трех последних типах характер аниона (простой или комплексный) служит основанием для выделения соответствующих подтипов, а конкретный состав аниона – для выделения классов (см. табл.).

КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Типы и подтипы	Классы	Характеристика
I. Самородные элементы	1 Самородные металлы 2 Самородные неметаллы	Состоят из одного видообразующего элемента
II. Интерметаллиды	–	В основном бинарные, реже более сложные соед.
III. Карбиды, фосфиды, нитриды, силициды	–	
IV. Халькогениды		
а) Сульфиды и близкие соед	1 Сульфиды. 2. Селениды. 3 Теллуриды. 4. Арсениды и антимониды	Соед. с анионами типа S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, As^{3-}, Sb^{3-}, реже S_2^{2-}, Se_2^{2-}, Te_2^{2-}, As_2^{2-}, Sb_2^{2-}, $[AsS]^{3-}$, $[SbS]^{3-}$
б) Сульфосоли (тиосоли, халькосоли)	–	Соед. с комплексными анионами типа $[X_nS_m]$, где X = Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Te^{4+}
V. Кислородные соед		
а) Оксиды и гидроксиды	1 Оксиды 2 Гидроксиды	Бинарные и более сложные соед с анионами O^{2-}, OH^-
б) Соли кислородсодержащих к-т	1 Силикаты (в т ч. алюмо-, боро-, бериллосиликаты) 2. Бораты. 3 Карбонаты. 4. Фосфаты, арсенаты. 5. Ванадаты. 6. Сульфаты 7 Хроматы. 8. Молибдаты, вольфраматы. 9 Нитраты. 10. Прочие арсениты, селениты, теллуриты, теллураты, податы.	Сложные соед. с комплексными анионами типа $[M_m^{2+}O^{2-}]^{(2n-mn)}$, где M = Si^{4+} (Al^{3+} B^{3+} Be^{2+}), B^{3+}, C^{4+}, P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}, Mo^{6+}, W^{6+}, N^{5+}, очень редко As^{3+}, Se^{4+}, Te^{4+}, Te^{6+}, I^{5+}
VI. Галогенные соед		
а) Галогениды	1 Фториды 2 Хлориды, бромиды, иодиды	Бинарные и более сложные соед с анионами F^-, Cl^-, Br^-, I^-
б) Галогеносоли	–	Сложные соед. с комплексными анионами типа $[BF_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, $[FeCl_6]^{3-}$

Морфология (формы выделения). М. часто образуют кристаллы определенной формы, свойственной данному минер. виду. Облик их м. б. изометрический, удлиненный (столбчатый, игольчатый и др.) или уплощенный (таблитчатый, чешуйчатый и др.). Нередко кристаллы закономерно срастаются в виде двойников, тройников, четверников, шестерников. Незакономерные сростки кристаллов и кристаллич. зерен образуют минер. агрегаты (друзы, щетки, сферолиты, оолиты и др.). Морфология кристаллов и агрегатов дает информацию об условиях образования М. и используется при их диагностике.

Свойства М. обусловлены их кристаллич. структурой и хим. составом. Они являются основой диагностики М., учитываются при поисках в разведке полезных ископаемых, при обогащении и комплексной переработке руд и применении М. Мех. св-ва включают твердость, хрупкость, ковкость, спайность, отдельность, излом, гибкость (сопротивление излому), упругость. Под твердостью понимают степень сопротивления М. к.-л. воздействию. Для определения относит. твердости М. используют шкалу Мооса, составленную из 10 эталонов-минералов с условной твердостью от 1 до 10: 1 – тальк, 2 – гипс, 3 – кальцит, 4 – флюо-

рит, 5 – апатит, 6 – ортоклаз, 7 – кварц, 8 – топаз, 9 – корунд, 10 – алмаз (расположены в порядке возрастания твердости). Этими минералами царапают пов-сть исследуемого М. Т. наз. микротвердость (кгс/мм^2) рассчитывают по величине углубления, полученного в стандартных условиях при вдавливании в М. алмазной пирамидки на спец. приборе – микротвердомере. Твердость М. зависит гл. обр. от его кристаллич. структуры, типа и прочности хим. связей. С твердостью М. связаны их хрупкость и ковкость. Спайность М. – это способность раскалываться при ударе по определенным направлениям с образованием плоских пов-стей. Спайность зависит от типа кристаллич. решетки, прочности связей и их пространств. распределения в структуре и, в зависимости от геом. типа структуры, может проявляться в одном, двух, трех и более направлениях. Отдельность подобна спайности, но обусловлена *двойникованием*, ориентированным замещением другими М., воздействием одностороннего давления. Излом (ступенчатый, занозистый, раковистый, неровный) характеризует пов-сть обломков, на к-рые раскалывается М. (не по спайности) при ударе. Упругие св-ва оценивают по характеру деформации М. при воздействии на него мех. напряжения (см. *Реология*).

Оптич. св-ва М. включают преломление, отражение и поглощение света, блеск, цвет, люминесценцию. Они также связаны с составом и структурой М. Преломление света наблюдается у прозрачных М. (кислородные и галогенные соед.) и характеризуется показателем преломления *n*. Отражение света наблюдается в большей степени у непрозрачных и полупрозрачных М. (металлы, интерметаллиды, халькогениды, оксиды и гидроксиды) и характеризуется коэф. отражения *R*. По величинам *n* и *R* диагностируют М. под микроскопом в проходящем или отраженном свете. Светопоглощение (оптич. плотность) характеризует как прозрачные (алмаз, горный хрусталь), так и полупрозрачные (сфалерит, сера) и непрозрачные (магнетит, золото) М. Блеск М., наблюдаемый визуально, – одна из форм светоотражения. Он бывает металлическим, полуметаллическим, алмазным, стеклянным, жирным, матовым и др. Цвет М. объясняется частичным поглощением видимого света и обусловлен присутствием в структуре ионов-хромофоров в качестве видообразующих элементов или изоморфных примесей, а также структурными дефектами, газово-жидкими включениями и микроскопич. включениями окрашенных М. Нек-рые М. способны люминесцировать при облучении, нагревании, раскалывании, в результате трения.

Электрич. св-ва выявляются у М. при воздействии на них электрич. поля, в нек-рых случаях – при нагр. или мех. деформации. По величине электропроводности М. делят на проводники (металлы, интерметаллиды), полупроводники (мн. халькогениды) и диэлектрики (кислородные и галогенные соед.). Диэлектрики не проводят электрич. тока, но на пов-сти нек-рых из них могут возникать электрич. заряды в результате нагревания (пироэлектричество, напр., в турмалине), давления, сжатия, растяжения (пьезоэлектричество в кварце) и трения (трибоэлектричество).

Магн. св-ва проявляются у М. в магн. поле. Они связаны с магн. моментами атомов и особенностями структуры М. По величине магн. восприимчивости М. подразделяют на диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики. По степени упорядоченности магн. моментов парамагнетики и ферромагнетики подразделяют на антиферромагнетики (напр., ильменит, гематит), ферромагнетики (самородное железо) и ферримагнетики (магнетит, пирротин). По плотности (г/см^3) М. делят на легкие (до 2,5), средние (2,5–4), тяжелые (4–8) и весьма тяжелые (> 8,0). Плотность зависит от атомных масс слагающих кристаллич. решетку атомов и ее геом. типа. Наиб. плотность (от 8 до 23 г/см^3) имеют самородные металлы. Нек-рые М. обладают радиоактивностью.

Диагностика и методы изучения. Предварит. диагностика М. основывается на изучении морфологии и физ. св-в М., наблюдаемых визуально. Иногда дополнительно изучают люминесцентные, радиоактивные и магн. св-ва М., р-римость их в воде и соляной к-те. О составе М. судят по характерным хим. р-циям и по цвету пламени газовой горелки при внесении в него образца. Точная диагностика М. осуществляется в лаб. условиях чаще всего оптическими (в поляризац. микроскопе) и рентгеновскими (напр., на дифрактометре) методами. Элементный состав М. определяют методами спектрального, атомно-абсорбц. анализа, лазерного спектрального микроанализа. Электронно-зондовые методы позволяют определять состав микроколичеств М. и устанавливать неоднородность и природу примесей без разрушения образца. Примеси в М. изучают также с помощью электронной микроскопии и ЭПР. Электронное строение М. исследуют методами ЭПР, ЯМР и мёссбауэровской спектроскопии. Тип воды в М. определяют методами термич. анализа, спектроскопии ИК и ЯМР. Явления структурной упорядоченности и политипии М. изучают методами рентгенографии, электронографии, спектроскопии ЯМР. Электронная микроскопия в сочетании с электронографией эффективны при исследовании тонкодисперсных М.

Применение. М. служат источниками для получения металлов и др. хим. элементов, а также хим. соединений. Их используют как абразивные и огнеупорные материалы, применяют в керамике, оптике, радиоэлектронике, электро- и радиотехнике. Нек-рые М. являются драгоценными и поделочными камнями. Св-ва М. лежат в основе поиска и разведки полезных ископаемых, методов сепарации и обогащения руд. В широких масштабах в пром-сти получают синтетические М. для радиоэлектроники, оптики, абразивной и ювелирной пром-сти.

Лит.: Поваренных А. С., Кристаллохимическая классификация минеральных видов, К., 1966; Булах А. Г., Руководство и таблицы для расчета формул минералов, 2 изд., М., 1967; Годовиков А. А., Введение в минералогию, Новосибирск, 1973; Марфунин А. С., Введение в физику минералов, М., 1974. Минералогические таблицы, Справочник, под ред. Е. И. Семенова, М., 1981; Годовиков А. А., Минералогия, 2 изд., М., 1983. *Р. А. Виноградова.*

МИНЕРАЛИЗА́ЦИЯ органических веществ в химическом анализе, разложение орг. в-в и материалов на их основе с целью выделения определяемых элементов в виде устойчивых неорг. соединений (т. наз. аналит. форм), удобных для анализа подходящим методом. М. подвергают индивидуальные орг. соед., прир. объекты животного и растит. происхождения, сложные композиции с орг. и неорг. составляющими (напр., почвы), полимерные материалы и др.

Различают физ. и хим. способы М. Первые основаны на воздействии высоких т-р или на использовании электрич. разрядов. К ним относят, напр., термическую М. (в т. ч. в присут. катализаторов), лазерный пиролиз, разложение высокомол. соединений искровым разрядом.

Наиб. широко применяют хим. способы М., к-рые основаны гл. обр. на окислит.-восстановит. р-циях. При этом реагентами служат окислители и восстановители в любом агрегатном состоянии. Обычно анализируемый объект подвергают «сухому» или «мокрому» окислению. Сухое окисление можно осуществить, напр., кислородом воздуха при нагр. в присут. катализаторов или без них (в трубке, тигле, муфельной печи, калориметрич. бомбе). Этот способ используют при анализе мн. прир. объектов (битумы, смолы и др.) для определения в них таких элементов, как H, B, C, N, S, P, галогены и др. Одним из способов сухой *окислит.* М. является сплавление с окислителями (наиб. часто используют Na_2O_2). Однако из полученного продукта сложно выделить отдельные составляющие для послед. их анализа, что связано с мешающим взаимным влиянием содержащихся в нем в-в. Окислительную М. применяют, в частности, для определения азота в орг. соед. по методу Дюма. В качестве окислителей используют оксиды меди(II), никеля, марганца, ванадия, свинца, кобальта (иногда с добавлением O_2). В автоматич. анализаторах сухую окислит. М. осуществляют газообразным кислородом или твердыми окислителями в присут. катализатора; элементы определяют хроматографически в виде CO_2, H_2O, N_2, SO_2 и др.

Окислительную М. применяют и в методах *Шёнигера*, в к-рых образец разлагают в замкнутом сосуде при высокой

т-ре. Известны мн. модификации этого способа разложения. Так, иногда бумагу для навески пропитывают р-ром KNO_3, добавляют к навеске в-ва с высоким содержанием кислорода или углерода (сахароза, додециловый спирт и др.), вводят в поглотит. р-р H_2O_2, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, $N_2H_4 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$ и др. в-ва в зависимости от особенностей определяемого элемента и его аналит. формы.

Высокоэффективным способом окислительной М. является разложение образцов с помощью «возбужденного» кислорода (кислородной плазмы), к-рый получают, пропуская газообразный O_2 под давлением 133–665 Па через высокочастотное электрич. поле. Достоинства такого способа М.– быстрота разложения, отсутствие опасности загрязнения пробы материалом сосуда, селективность (орг. часть можно отделить от неорг.), что важно, в частности, при анализе почв, минералов, медико-биол. образцов, объектов животного и растит. происхождения, содержащих одновременно орг. и неорг. составляющие. При М. возбужденным кислородом орг. часть и вода отгоняются (их можно анализировать отдельно), а мн. элементы (Ag, As, Si, B, Be, Co, Cr, Mn, Mo, щелочные, щел.-зем. металлы и др.) образуют оксиды. Последние растворяют в к-тах и определяют разл. аналит. методами.

Мокрым окислением (или мокрым сожжением) называют обработку образца к-тами (серной, азотной, хлорной, фосфорной, фтористоводородной или их смесями) в присут. катализаторов и без них. Иногда к к-там добавляют окислители: перманганаты, дихроматы, иодаты и др. Такой способ М. используют, напр., в методах Кьельдаля и Кариуса, а также при анализе многоэлементных композиций и индивидуальных элементоорг. соед., содержащих B, Si, Cr и др. Недостаток его состоит в том, что получаемую после окисления смесь в-в трудно разделить.

Восстановительную М. применяют значительно реже. В качестве восстановителей используют гл. обр. водород, щелочные металлы, углерод, аммиак, металлоорг. соединения. При нагр. анализируемых соед в токе водорода нек-рые элементы (напр., Cd, As, Hg, Zn) выделяются в своб. виде. Разработаны способы дистилляции (отгонки) током водорода Zn, Cd, Tl, In, Pb с послед. осаждением их на охлажденной алюминиевой пов-сти. При определении кислорода в орг. в-вах для восстановительной М. последних используют H_2 или NH_3 и кислород выделяется в виде H_2O (аналит. форма); иногда образец подвергают пиролизу в токе инертного газа с послед. восстановлением образовавшегося CO_2 над нагретой графитизир. сажей до CO (аналит. форма).

Полное восстановление водородом орг. соед., содержащих галогены, практически достигается только в присут. небольших добавок NH_3, что приводит к образованию галогенидов аммония. Можно осуществлять восстановительную М. сплавлением орг. в-в с металлами (в частности, с Na, K, Mg, Ca, Ti) при 400–900 °С в запаянных трубках или автоклавах. Этот метод, эффективный при определении галогенов, S, N, P, Si, As, Sb, широкого распространения не получил, однако нек-рые его варианты используют в полевых условиях.

Для М. применяют также совместно окислит. и восстановит. разложение образца. Примером может служить метод, в к-ром объект подвергают действию кислородно-водородной смеси при высокой т-ре (до 2000 °С). При этом М. образцов независимо от их массы и состава происходит достаточно полно и быстро. Таким способом можно минерализовать полифторир. термостойкие в-ва, а также материалы, содержащие P, As, Se, V, B, Hg, Pb, Cu, Zn и др.

Высокоэффективным и перспективным вариантом восстановительной М. является низкотемпературное плазменное разложение. Для получения низкотемпературной (100–300 °С) плазмы применяют генераторы с выходной частотой 5–100 МГц; давление в системе поддерживают в интервале 130–2 000 Па. В качестве восстановителей используют прежде всего NH_3, а также H_2 и CH_4. Так, с помощью аммиачной плазмы определяли галогены (в т. ч. F) в материалах, трудноразлагаемых всеми известными способами (напр., фторопласты, комплексные соед. металлов группы платины). Применение аммиачной плазмы с добавками O_2 позволяет минерализовать сложные композиц. материалы, содержащие фториды металлов.

Лит. Терентьев А. П., Органический анализ, М., 1966, Бок Р., Методы разложения в аналитической химии, пер. с англ., М., 1984, Методы количественного органического элементного микроанализа, под ред. Н. Э. Гельман, М., 1987, Techniques and applications of plasma chemistry, ed. by J. R. Hollahan, A. T. Bell, N. Y.–[a. o.], 1974, p. 229–53.

М. А. Володина, В. В. Демидюк

МИНЕРА́ЛЬНЫЕ ВО́ДЫ, природные, обычно подземные, воды, характеризующиеся повыш. содержанием биологически активных минер. или орг. компонентов и обладающие определенными хим. составом и физ.-хим. св-вами (т-ра, радиоактивность и др.), благодаря к-рым они оказывают лечебное действие. В широком смысле к М. в. относят также прир. воды, из к-рых извлекают галогены, бор и др. в-ва, и термальные воды, используемые в энергетич. целях.

По хим. составу и лечебным св-вам М. в. делят на след. группы: 1) без специфич. компонентов; 2) углекислые; 3) сульфидные (сероводородные); 4) с высоким содержанием Fe (железистые), As (мышьяковистые) или Mn, Cu, Al, Zn; 5) бромные, иодные либо с высоким содержанием орг. в-в; 6) радоновые; 7) кремнистые термальные. Каждая из этих групп по газовому составу подразделяется на подгруппы азотных, метановых и углекислых вод. По анионному составу различают след. классы М. в.: гидрокарбонатные (содержат преим. HCO_3^-), сульфатные (SO_4^{2-}), хлоридные (Cl^-), а также гидрокарбонатно-сульфатные, хлоридно-сульфатные, хлоридно-гидрокарбонатные и хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатные. По катионному составу различают М. в. с преобладанием Ca^{2+} (кальциевые); Na^+ (натриевые); Ca^{2+} и Mg^{2+}; Ca^{2+}, Mg^{2+} и Na^+; Ca^{2+} и Na^+; Mg^{2+} и Na^+.

Сумма находящихся в воде анионов, катионов, недиссоциир. молекул и биологически активных компонентов (исключая газы) наз. общей минерализацией и выражается в г/л. Различают М. в. слабой (1–2 г/л), малой (2–5 г/л), средней (5–15 г/л) и высокой (15–30 г/л) минерализации, а также рассольные (35–150 г/л) и крепкорассольные (св. 150 г/л). По величине pH выделяют сильнокислые (pH < 3,5), кислые (3,5–5,5), слабокислые (5,5–6,8), нейтральные (6,8–7,2), слабощелочные (7,2–8,5), щелочные (> 8,5) М. в. По т-ре различают холодные (до 20 °С), теплые (слаботермальные, 20–35 °С), горячие (термальные, 35–42 °С), очень горячие (высокотермальные, больше 42 °С) М. в.

К М. в., к-рые можно использовать в лечебных целях, относят прир. воды с определенными значениями перечисленных выше показателей, напр. их общая минерализация может варьировать от 2,0 до 500 г/л. Для мн. компонентов М. в. имеются определенные нормы их содержания (см. табл.).

СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Вещество	Ниж. предел, г/л	Макс. содержание, г/л
Диоксид углерода свободный (CO_2)	0,5	2,5
Сероводород ($H_2S + HS^-$)	0,01	0,25
Железо ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$)	0,02	0,1
Мышьяк (As)	0,0007	0,01
Бром (Br)	0,025	0,50
Иод (I)	0,005	0,018
Кремниевая к-та ($H_2SiO_3 + HSiO_3^-$)	0,05	0,4
Радон (Rn)	$5 \cdot 10^{-9}$ (кюри/л)	$2 \cdot 10^{-7}$ (кюри/л)
Орг. в-во	0,013	0,8–1,0

Физ. св-ва и хим. состав М. в. изображают в виде ф-лы, в начале к-рой приводится содержание газа (CO_2, H_2S и др.) и специфич. биологически активных компонентов (Br, I, Fe, As и др.) в г/л, радиоактивность в нанокюри/л (1 кюри = $= 3{,}7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду) и общая минерализация (М)

в г/л. Преобладающие ионы записывают в виде условной дроби, в числителе к-рой перечислены анионы, в знаменателе – катионы (%). В конце ф-лы указывается т-ра воды на выходе из источника (°С) и величина pH. Напр., для М. в. боржоми ф-ла записывается след. образом:

$$CO^2_{1,1}M_{6,1}\frac{HCO_385Cl14}{(Na+K)88Ca6Mg4}T\,33{,}8\,^{\circ}C\ pH\ 6{,}7.$$

Формирование М. в. связано с инфильтрацией поверхностных вод, захоронениями морских и озерных вод во время осадконакопления, освобождением конституц. воды при региональном и контактовом метаморфизме, вулканич. процессами. Газовый состав М. в. может иметь атмосферное, биогенное, вулканич. и метаморфич. происхождение. Состав газов – показатель геохим. условий образования данной М. в. Газы атмосферного происхождения – N_2, O_2, CO_2 (в небольшом объеме) – свидетельствуют о том, что М. в. формировались в приповерхностной части земной коры в окислит. условиях. Углеводородные газы и H_2S указывают, что образование М. в. шло в более глубоких частях артезианских бассейнов в восстановит. условиях. Высокие содержания CO_2 и H_2S позволяют считать, что М. в. формировались в метаморфич. обстановке в областях современной или недавно угасшей вулканич. деятельности. Хим. состав М. в. складывается в результате взаимод. подземных вод с вмещающими их горными породами. При этом растворенные в воде газы усиливают агрессивность фильтрующихся вод.

М. в. образуют на пов-сти Земли источники или выводятся скважинами. Среди минер. источников СССР преобладают низкодебитные (скорость вытекания 0,001–1,0 л/с) и среднедебитные (1–10 л/с). К высокодебитным источникам относят, напр., Верхнеюрьевские источники на о. Парамушир (1 000–10 000 л/с). Скопления М. в. в кол-вах, удовлетворяющих требования народного хозяйства, наз. месторождениями. Выделяют след. типы месторождений: платформенных артезианских бассейнов (Кашинское, Старорусское, Сестрорецкое и др.); предгорных и межгорных артезианских бассейнов (Нальчикское, Тбилисское и др.); артезианских бассейнов, связанных с зонами восходящей разгрузки М. в. (Ессентуки, Джалал-Абадское и др.); трещинно-жильных вод гидрогеол. массивов (Исти-Суйское, Кульдурское и др.); гидрогеол. массивов, связанных с зонами восходящей разгрузки М. в. (Дарасунское, Шивандинское и др.); грунтовых М. в. (Марциальные Воды, Увильдинское, Боровое и др.).

Лечебные М. в. применяют для питья (общая минерализация $\leqslant$ 20 г/л), ванн, душей, ингаляций, полосканий, орошений на курортах. Кроме того, пользуются привозными водами, разлитыми в бутылки. Нек-рые М. в. применяют в качестве освежающего напитка; общая минерализация таких вод хлоридно-натриевого типа не должна превышать 4–4,5 г/л, гидрокарбонатного типа – 6 г/л.

Лит.: Овчинников А. М., *Минеральные воды*, 2 изд., М., 1963; Иванов В. В., Невраев Г. А., Классификация подземных минеральных вод, М., 1964; Вартанян Г. С., Яроцкий Л. А., Поиски, разведка и оценка эксплуатационных запасов месторождений минеральных вод, М., 1972; Минеральные воды СССР. Пояснительная записка к карте минеральных вод СССР масштаба 1:4 000 000, под ред. В. В. Иванова, М., 1974; Посохов Е. В., Толстихин Н. И., Минеральные воды: лечебные, промышленные, энергетические, Л., 1977.

Ю. Ю. Бугельский.

МИНЕРА́ЛЬНЫЕ МАСЛА́, см. *Нефтяные масла.*

МИНЕРА́ЛЬНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ (минер. туки), содержат питательные для растений хим. элементы в виде неорг. соед., преим. солей. К М. у. относят также выпускаемые пром-стью нек-рые орг. соед., напр. мочевину (карбамид) и продукт ее конденсации с формальдегидом (уреаформ). Показатели, характеризующие св-ва М. у.: концентрация питат. элементов в усвояемой растит. организмами форме, гигроскопичность, слеживаемость, рассеиваемость и др.

Главные элементы минер. питания, потребляемые растениями, или макроэлементы, – N, P, K (табл. 1). В почву также вносят *микроэлементы*, без к-рых растит. организмы не могут нормально развиваться. Соотв. различают

Табл. 1. – СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВНЫХ ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Удобрения	Содержание, % по массе (в пересчете на сухое в-во)		
	N	P_2O_5	K_2O
Жидкий аммиак	82,2	–	–
Аммиачная селитра	34,0–34,5	–	–
Кальциевая селитра	17,5	–	–
Сульфат аммония	20,8–21,0	–	–
Карбамид (мочевина)	46,0		–
Фосфоритная мука	–	19–30	–
Суперфосфат			
простой гранулир.	–	20,0	–
двойной	–	46–49	–
Фосфатшлак мартеновский	–	10–12	–
Хлорид калия	–	–	58–62
Калийная соль	–	–	30–50
Сульфат калия	–	–	45–50
Аммофос	10–12	42–52	–
Диаммофос	19,0	52,0	–
Нитроаммофоска	17,0	17,0	17,0
Нитрофоска	11,0	10,0	11,0
Жидкие комплексные	10,0	34,0	–

макроудобрения (содержат по крайней мере один из трех главных питат. элементов) и *микроудобрения*.

По содержанию главных питат. элементов М. у. подразделяют на простые и комплексные. Простые, или односторонние, удобрения содержат один главный питат. элемент – *азотные удобрения* (напр., аммиачная селитра), *фосфорные удобрения* (напр., простой и двойной суперфосфаты), *калийные удобрения* (напр., KCl) и др. *Комплексные удобрения*, или многосторонние, содержат два или три главных питат. элемента и по их числу наз. двойными (напр., азотно-фосфорные – нитрофос и др. или фосфорно-калийные – метафосфат К и др.) либо тройными, или полными (напр., азотно-фосфорно-калийные – нитроаммофоска и др.). Сложными наз. комплексные удобрения, полученные в результате взаимод. исходных неорг. солей, а также совместной кристаллизацией или сплавлением осн. компонентов, смешанными – мех. смешением простых и сложных удобрений.

По концентрации действующих в-в различают М. у. низкоконцентрированные (до 25%), концентрированные (до 60%) и высококонцентрированные (более 60%). В зависимости от агрегатного состояния М. у. делятся на *жидкие удобрения* и твердые – порошковидные (размер частиц $<$ 1 мм), кристаллические ($>$ 0,5 мм), гранулированные (1–4 мм). Последние особенно удобны для применения (малогигроскопичны, менее слеживаются при транспортировании и хранении, лучше рассеваются) и поэтому составляют осн. долю в общем объеме выработки М. у.

М. у. способствуют повышению плодородия почвы, обогащая ее питат. элементами, изменяя pH почвенного р-ра (почвенной влаги) и т. д. Усвоение растениями М. у. в значит. мере зависит от их р-римости в почвенной среде. Наиб. легко поглощаются растит. организмами водорастворимые, или быстро действующие, удобрения (почти все азотные, калийные и ряд фосфорных), однако часть их безвозвратно теряется вследствие вымывания из почвы дождевыми водами. Для создания в почве необходимого запаса питат. в-в используют плохо р-римые, или медленно действующие, удобрения, напр. *карбамидо-формальдегидное удобрение* либо фосфорнокислые соли (магнийаммонийфосфат и др.), к-рые в течение веск. лет не вымываются из почвы.

По влиянию на pH почвенного р-ра различают физиологически кислые, щелочные и нейтральные М. у. В кислых удобрениях (напр., аммиачная селитра, суперфосфаты) катионы поглощаются растениями лучше, чем анионы, подкисляющие почвенный р-р; длительное применение таких удобрений вызывает повышение кислотности почвы и необходимость ее известкования (см. *Известковые удобрения*) или перехода к щелочным удобрениям. К последним относят удобрения, анионы к-рых лучше ассимилируются с.-х.

культурами, а катионы, постепенно накапливаясь, подщелачивают почвенную среду (напр., кальциевая и натриевая селитры). Нейтральные удобрения не изменяют pH почвенного р-ра (напр., преципитат).

Б. ч. простых М. у. вырабатывают пром. синтезом азотсодержащих соед. или переработкой прир. руд (фосфатных, калийных и др.), а также пром. отходов (напр., металлургич. шлаков). Сложные М. у. также производят на пром. установках, смешанные – обычно на тукосмесительных агрегатах вблизи районов потребления в системе с.-х. организаций. Осн. кол-во микроудобрений в виде неорг. солей или к-т вводится в простые либо комплексные удобрения на разных стадиях их произ-ва.

М. у. вносят в почву (табл. 2) перед посевом (осн. удобрение, 70–80%), в ходе посева (припосевное удобрение) и в период роста растений (подкормка).

Табл. 2. – ДОЗЫ ВНЕСЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Удобрения	Средние дозы, кг/га		
	N	P_2O_5	K_2O
Основное	60–120	30–90	40–120
Припосевное . . .	10–15	10–20	10–15
Подкормка	15–30	20–30	20–40

Рациональное применение М. у. повышает (в среднем на 50%) урожайность с.-х. культур и их качество. Высокая эффективность М. у. определяет интенсивное развитие их выпуска. Мировое произ-во (млн. т/год в пересчете на 100%-ное содержание N, P_2O_5 и K_2O): 47 и более 150 соотв. в 1965 и 1990; в СССР 7,4 и ок. 40 (первое место в мире). См. также *Удобрения*.

Лит.: Кореньков Д. А., Минеральные удобрения и их рациональное применение, 2 изд., М., 1973; Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред. В. М. Борисова, 2 изд., М., 1980; Забелышинский Ю. А., Коротов Н. С., Цапина Э. И., Эффективность производства и применения минеральных удобрений, М., 1980; Петербургский А. В., Агрохимия и физиология питания растений, 2 изд., М., 1981; Артюшин А. М., Державин Л. М., Краткий справочник по удобрениям, 2 изд., М., 1984; Кувшинников И. М., Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения, М., 1987; Технология фосфорных и комплексных удобрений, под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского, М., 1987; Позин М. Е., Технология минеральных удобрений, 6 изд., Л., 1989; Классен П. В., Гришаев И. Г., Основные процессы технологии минеральных удобрений, М., 1990.

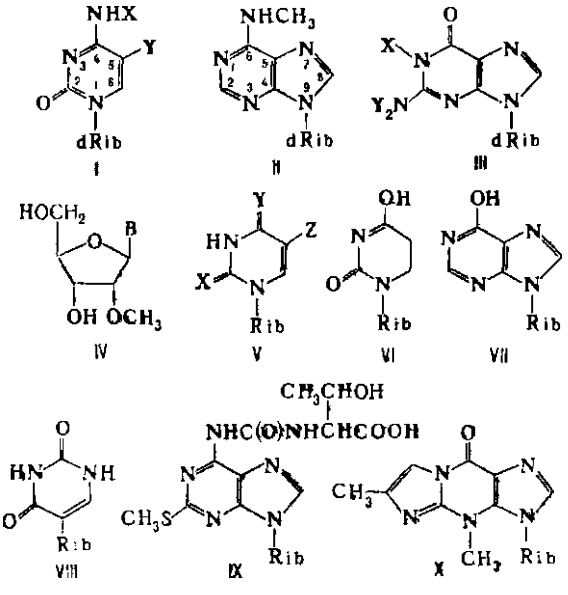
В. Ф. Карпышев.

МИНО́РНЫЕ НУКЛЕОЗИ́ДЫ, пуриновые и пиримидиновые *нуклеозиды*, входящие в молекулы прир. нуклеиновых к-т в относительно небольших кол-вах. В отличие от наиб. распространенных нуклеозидов (аденозина, гуанозина, уридина, тимидина и цитидина) содержат модифицир. гетероциклич. основания и(или) остатки рибозы или дезоксирибозы.

М. н. обнаружены практически во всех нуклеиновых к-тах. Наиб. высокое содержание М. н. наблюдается у эукариотич. транспортных РНК (тРНК), у к-рых доля М. н. достигает 20–25% от общего кол-ва нуклеозидов. Значительно меньше (1–2%) М. н. в рибосомных РНК (рРНК). У последних М. н. сосредоточены в огранич. числе мест. В отличие от РНК содержание М. н. в ДНК разных организмов сильно варьирует. Так, в ДНК насекомых М. н. достоверно не обнаружены, в ДНК позвоночных их содержится 1–2%, а у растений эта величина достигает 3–8%. М. н. находятся в ДНК обычно не в уникальных, а в повторяющихся последовательностях.

Характер модификаций в М. и. варьирует очень широко, но в значит. степени преобладает N-, O- и C-метилирование оснований.

В ДНК растит. и животных тканей встречается, как правило, только 5-метил-2′-дезоксицитидин (обозначается m^5dC; ф-ла I, X = H, Y = CH_3; dRib – остаток 2′-дезоксирибозы), а у прокариот (бактерии и синезеленые водоросли) – также его изомер (m^4dC; ф-ла I, X = CH_3, Y = H) и N^6-метил-2′-дезоксиаденозин (m^6dA; ф-ла II); в меньших кол-вах присутствуют N^1-метил- и N^2-диметил-2′-дезоксигуанозин (m^1dG и m^2_2dG; ф-ла III, соотв. X = CH_3, Y = H и X = H, Y = CH_3). Единственная отличная от метилирования модификация в ДНК состоит в замене 5-метильной группы тимина в ДНК Т-четных фагов (вирусов бактерий) на гидроксиметильную группу, к-рая м. б. также гликозилирована.



В РНК бактерий метилированию подвергаются в осн. гетероциклич. основания, тогда как у высших организмов М. н. в РНК представлены гл. обр. 2-О-метилрибозидами (Nm; ф-ла IV, B – основание). Наиб. структурное разнообразие М. н. характерно для тРНК, где м. б. модифицированы все четыре типа нуклеозидных звеньев. При этом М. н. образуются не только в результате присоединения к гетероциклу или к экзоциклич. аминогруппе разл. группировок, в простейшем случае – группы CH_3 (напр., 5-метилуридин – m^5U; ф-ла V, X = Y = O, Z = CH_3, Rib – остаток рибозы), но также в результате восстановления двойной связи в положении 5,6 пиримидина (5,6-дигидроуридин – hU; ф-ла VI).

Кроме того, М. н. могут образовываться в результате замены карбонильного атома кислорода на атом серы (2- или 4-тиоуридин – S^2U и S^4U; ф-ла V, соотв. X = S, Y = O, Z = H и X = O, Y = S, Z = H) или аминогруппы на гидроксил (инозин – ф-ла VII), а также в результате изменения взаимного расположения урацильного и углеводного остатков с образованием С-гликозидной связи (5-рибозилурацил, или псевдоуридин, – ψ; ф-ла VIII).

Известно немало М. н., модифицированных по двум позициям (напр., 5-метил-2-тиоуридин – m^5s^2U; ф-ла V, X = S, Y = O, Z = CH_3), а также М. н. с заместителями, образующимися в результате ряда последовательных модификаций, напр. производное уридина (mcm^5s^2U; ф-ла V, X = S, Y = O, Z = CH_2COOCH_3) и аденозина (ms^2t^6A; ф-ла IX), в т. ч. циклизации (напр., виозин – W; ф-ла X). Такие гипермодифицированные М. н. всегда занимают в молекуле тРНК позицию 37, т. е. соседствуют с 3′-концевым нуклеозидом антикодона – участка молекулы тРНК, состоящего из трех нуклеотидов и узнающего соответствующий ему участок из трех нуклеотидов (кодон) в молекуле матричной РНК при трансляции (синтезе белка на РНК-матрице).

Образование М. н. в РНК и ДНК происходит на полинуклеотидном уровне (т. е. после того, как полимерная цепь уже сформирована) путем переноса соответствующих групп специализир. ферментами с доноров в определенные положения нуклеиновой к-ты. Полнее всего изучено метилирование, к-рое во всех случаях (за одним исключением) осу-

ществляется с участием S-аденозилметионина – универсального донора метильной группы. Ферменты, катализирующие образование М. н., высокоспецифичны к определенному нуклеозиду и к разным позициям его в молекуле.

Описано влияние ДНК с метилир. основаниями на ряд процессов (экспрессия генов, репликация и др.), однако мол. механизмы, лежащие в основе этого явления, не выяснены. Несколько больше известно о роли М. н. в ф-ции тРНК. Возрастание кол-ва М. н. в тРНК по мере усложнения организмов указывает на то, что они имеют отношение к добавочным, напр. регуляторным, ф-циям тРНК, поскольку фундам. механизмы переноса аминокислот сходны во всех организмах. Даже самая простая модификация, напр. метилирование, влияет на конформацию молекулы, меняя способность к образованию водородных связей и стэкинг – взаимод. между основаниями. Т. обр., влияние М. н. на ф-ции тРНК осуществляется, вероятно, через изменение ее конформации, причем разные по структуре и положению М. н., безусловно, играют разл. роль. Напр., неизменность локализации гипермодифицированных М. н. с 3′-стороны от антикодона позволяет предположить их участие в считывании кодона. М. н. в рРНК, по-видимому, участвуют в приобретении молекулой конформации, необходимой для взаимод. с рибосомными белками.

Лит.: Органическая химия нуклеиновых кислот, М., 1970; Романов А. Г., Ванюшин Б. Ф., «Биологические науки», 1980, № 11, с. 5–20; их же, там же, 1981, № 1, с. 5–13; Saenger W., Principles of nucleic acid structure, N. Y., 1984.

Т. В. Венкстерн

МИОГЛОБИ́Н (от греч. mýs, род. падеж myós – мышца и лат. globus – шар), белок мышц позвоночных животных и человека, связывающий переносимый гемоглобином O_2 и передающий его окислит. системам клетки.

Состоит из одной полипептидной цепи, содержащей 153 аминокислотных остатка (мол. м. 17 800), к-рая уложена в плотную глобулу размером 4,5 × 2,5 нм. В спец. полости М. («кармане») помещается гем, к-рый связан с остальной частью молекулы (глобином), как в *гемоглобине*. Ок. 75% полипептидной цепи находится в конформации α-спирали (все α-спирали правозакрученные). Между областями спирализации находятся 5 неспирализованных участков; такие же участки находятся на концах цепи. Внутр. область молекулы состоит гл. обр. из неполярных остатков лейцина, валина, метионина, фенилаланина и не содержит боковых полярных цепей глутаминовой и аспарагиновой к-т, глутамина, аспарагина, лизина и аргинина. На наружной стороне молекулы расположены как полярные, так и неполярные аминокислотные остатки.

Атом железа гема может находиться в 4 состояниях: в физиологически активном пентакоординир. высокоспиновом ферросостоянии (дезоксимиоглобин, Fe^{2+}, спиновое число 2), в гексакоординир. высокоспиновом феррисостоянии (метмиоглобин, Fe^{3+}, 6-й лиганд H_2O, спиновое число $^5/_2$) и в низкоспиновых ферро- и феррисостояниях (соотв. Fe^{2+} и Fe^{3+}, спиновое число 0 и $^1/_2$). Низкоспиновые формы образуются из высокоспиновых при взаимод. атома железа гема с нек-рыми лигандами (у дезоксимиоглобина с O_2, CO, NO и др.; у метмиоглобина с CN^-, N_3^- и имидазолом). Для феррисостояния возможна смесь высокоспиновой и низкоспиновой форм (лиганды OH^-, NO_2^-, NCS^-).

Связывание лигандов сопровождается конформац. изменениями белка, и, наоборот, конформац. изменения вблизи гема изменяют его электронное состояние и реакц. способность (*т.наз. электронно-конформац. взаимод.*). Ф-ция М. запасать O_2 в мышцах при его избытке и освобождать при недостатке основана на способности иона Fe^{2+} обратимо связывать молекулу O_2 с образованием оксимиоглобина.

Высвобождение из оксимиоглобина молекулы O_2, необходимого работающей мышце, происходит в момент сокращения последней, когда в результате сжатия капилляров парциальное давление O_2 резко падает. Белок выполняет роль водорастворимого носителя гема, предохраняет Fe^{2+} от окисления при его взаимод. с O_2 и регулирует величину сродства к O_2. При одном и том же геме и способе его связывания с белком константа равновесия р-ции оксимиоглобин ⇄ дезоксимиоглобин + O_2 для М. из разных организмов изменяется в пределах от $0{,}2 \cdot 10^6$ до $2{,}2 \cdot 10^6$ M^{-1} (давление O_2, соответствующее полунасыщению, от 2,7 до 0,5 мм рт. ст.). Метмиоглобин обладает также слабыми пероксидазной и каталазной активностями.

В больших кол-вах М. содержится в мышцах морских млекопитающих – дельфинов и тюленей (соотв. 3,5 и 7,7% от массы тела).

М. кашалота был первым белком, для к-рого Дж. Кендрю с сотрудниками в 1957–60 определили пространств. структуру молекулы методом рентгеноструктурного анализа.

Лит.: Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 1, М., 1984, с. 48–67; Kendrew J., Dickerson R., Strandberg B., «Nature», 1960, v. 185, p. 422–27; Antonini E., Brunori M., Hemoglobin and myoglobin in their reactions with ligands, Amst.–L., 1971; Perutz M., «British Medical Bulletin», 1976, v. 32, № 3, p. 195–208.

Ю. А. Шаронов.

МИОЗИ́Н (от греч. mýs, род. падеж myós – мышца), белок сократит. волокон мышц. Его содержание в мышцах ок. 40% от массы всех белков (в др. тканях и клетках 1–2%).

Молекула М. представляет собой длинный фибриллярный стержень (хвост), несущий на одном конце две глобулярные головки (рис. 1). Длина хвоста ок. 160 нм, диаметр 3 нм.

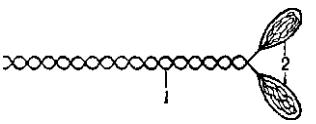


Рис. 1. Схема молекулы миозина: 1 – фибриллярный стержень; 2 – головки.

Головки имеют грушевидную форму: длина их составляет ок. 20 нм, а толщина – 9,5 нм на конце и 5,5 нм в месте прикрепления к стержневой части. Последняя состоит из двух полипептидных цепей с мол. м. ок. 200 тыс. у каждой (*т.наз.* тяжелые цепи), закрученные спирально одна вокруг другой. В области головок с тяжелыми цепями ассоциированы легкие цепи – субъединицы с мол.м. ок. 20 тыс.; на каждую головку приходится две легкие цепи. Мол.м. всей молекулы составляет ок. 480 тыс.

При расщеплении М. кратковременным действием трипсина образуются два фрагмента, к-рые наз. легким и тяжелым *меромиозинами* (обозначаются соотв. LMM и HMM). LMM представляет собой фрагмент стержневой части молекулы М. длиной ок. 80 нм и с мол.м. 150 тыс. HMM содержит головку М. и часть хвоста, его длина 60–70 нм, мол. м. ок. 340 тыс. При действии папаином или при длит. воздействии трипсина от молекулы М. отщепляются головки (*т. наз.* субфрагменты 1, или S_1) с мол. м. 120 тыс. Стержневой фрагмент HMM, к-рый отщепляется при действии папаина, наз. субфрагментом 2 (S_2).

N-Концевые части тяжелых цепей М. располагаются в головках. Особенность аминокислотного состава тяжелых цепей – наличие остатков метилир. аминокислот: 3-метилгистидина, N^6-моно- и N^6-триметиллизина. Содержание α-спиралей в головках и хвосте молекулы составляет соотв. 33 и 94%. Тяжелые цепи имеют два гибких «шарнирных» участка: один в основании головки, другой на расстоянии 43 нм от первого.

М. обладает АТФазной активностью; катализирует гидролиз АТФ до аденозиндифосфата и H_3PO_4 (это св-во М. открыто В. А. Энгельгардтом и М. Н. Любимовой в 1939). Активный центр АТФазы М. находится в головках и сохраняет свои каталитич. св-ва при их протеолитич. отщеплении. Существенными для проявления активности являются ε-аминогруппа лизина, гуанидиновые группировки аргинина, карбоксильные группы глутаминовой и аспарагиновой к-т.

В мышцах М. взаимод. с *актином* с образованием актомиозинового комплекса, играющего важную роль в механизме сокращения мышц. Центр, ответственный за соединение с актином, также находится в головке. Соединение М. с актином в присут. ионов Mg^{2+} сопровождается многократным увеличением АТФазной активности. При

низкой ионной силе в присут. АТФ происходит р-ция суперпреципитации, в результате к-рой актомиозиновый комплекс сжимается и освобождает воду.

Одно из осн. св-в М.– его способность при низкой ионной силе агрегировать с образованием хорошо упорядоченных филаментов, подобных тем, в виде к-рых он присутствует в мышце. Нативный филамент М. представляет собой веретенообразный агрегат диаметром ок. 15 нм и длиной 1500 нм. Хвосты молекул М. упакованы в глубь филамента, а головки выходят наружу в виде выступов, регулярно расположенных на пов-сти. В центре филамента молекулы М. агрегированы хвост к хвосту, в результате чего образуется зона, не несущая головок. По обеим сторонам от центра филамента молекулы М. агрегированы полярно (хвост к голове). Один филамент содержит 300–400 молекул М.

В механизме мышечного сокращения важное значение имеют еще два белка – тропомиозин и тропонин. Молекула первого (мол. м. 67 тыс.) полностью построена из α-спиралей и состоит из идентичных по первичной структуре фрагментов, содержащих по 42 аминокислотных остатка. В бессолевой среде тропомиозин полимеризуется, образуя вязкую структуру, обладающую двойным лучепреломлением. При взаимод. с F-актином молекула тропомиозина укладывается в бороздки, образованные двойной спиралью актина. Молекула тропонина представляет собой комплекс, состоящий из трех белков,– тропонина Т (мол. м. 37 тыс.), тропонина I (мол. м. 25 тыс.) и тропонина С (мол. м. 20 тыс.). Тропонин I – ингибитор актомиозиновой Mg-АТФазы, тропонин С способен к связыванию ионов Ca^{2+}, тропонин I связывается с актином, тропонин Т – с тропомиозином.

Мышечные волокна построены из продольно расположенных фибрилл (миофибрилл) диаметром ок. 1000 нм, в к-рых чередуются светлые и темные диски (соотв. I и А-диски; рис. 2). В середине диска I расположена пластинка

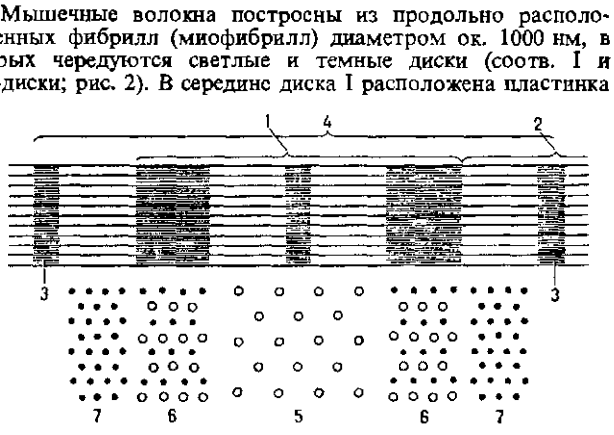


Рис. 2. Схема продольного разреза участка миофибриллы (1 – диск А, 2 – диск I, 3 – пластинка Z, 4 – саркомер); внизу показана схема поперечного среза миофибриллы (5 – только нити миозина, 6 – нити актина и миозина, 7 – только нити актина).

Z, к-рая пронизывает все мышечное волокно, удерживая миофибриллы в пучке и упорядочивая их расположение. Участок между двумя соседними пластинками Z (т. наз. саркомер) – функцион. единица миофибрилл. Внутри миофибрилл находятся два вида филаментов, ориентированных параллельно продольной оси мышцы,– филаменты актина и миозина.

Сокращение мышцы осуществляется в результате скольжения филаментов актина вдоль филаментов М. (рис. 3) благодаря периодич. присоединению головок М. к актиновым филаментам и сгибания молекулы М. в шарнирных участках (происходит «проталкивание» актиновых филаментов). Расслабление происходит в результате разрыва поперечных контактов М. и актина и возвращения филаментов в исходное положение.

Такой цикл инициируется поступлением сигнала от нервных окончаний в мышечном волокне, к-рый обусловливает выброс Ca^{2+} из саркоплазматич. ретикулума (сложная система ограниченных мембранами пузырьков, трубочек и т.

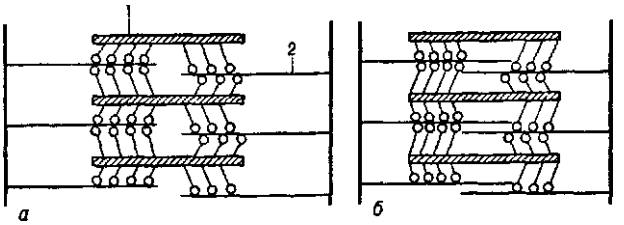


Рис. 3. Схема поперечнополосатой мышцы в покое (*а*) и при ее сокращении (*б*); 1 – филаменты миозина; 2 – филаменты актина.

наз. цистерн, ориентированных вдоль миофибрилл и пронизывающих мышечные волокна). Ионы Ca^{2+} связываются с тропонином С, агрегированным с актином, и вызывают изменение конформации этого белка. В результате этого тропомиозин перемещается в сторону и не препятствует образованию контактов между головками М. и актином. Когда состояние возбуждения заканчивается, Ca^{2+} – Mg^{2+}-АТФаза саркоплазматич. ретикулума обусловливает обратный поток Ca^{2+} во внутр. пространство ретикулума. Когда концентрация Ca^{2+} достигает достаточно низкого уровня, контакты между головками М. и актином разрываются и мышечное волокно расслабляется. Необходимая энергия для осуществления этого процесса поступает в результате гидролиза АТФ на М.

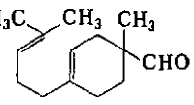
Лит.: Поглазов Б. Ф., Левицкий Д. И., Миозин и биологическая подвижность, М., 1982.

Б. Ф. Поглазов.

МИРЦЕ́Н, мол. м. 136,23. Известны α-М. (2-метил-6-метилен-1,7-октадиен) $CH_2{=}C(CH_3)(CH_2)_3C(=CH_2)CH{=}CH_2$ и β-М. (7-метил-3-метилен-1,6-октадиен) $(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(=CH_2)CH{=}CH_2$. Первый мало изучен. β-М.– приятно пахнущая маслянистая жидкость; т. кип. 166–168 °С; d_4^{15} 0,8013; n_D^{20} 1,4722; раств. в этаноле, не раств. в воде. Легко окисляется на воздухе и при нагр.; вступает в диеновый синтез. Для идентификации М. обычно получают его аддукт с малеиновым ангидридом или тетрабромид (т. пл. 95–96 °С). Содержится (преим. β-форма) в скипидарах и во мн. эфирных маслах. В пром-сти β-М. получают дегидратацией *линалоола* или пиролизом β-пинена при 600–700 °С; большое значение может приобрести синтез М. каталитич. димеризацией изопрена. Используется в синтезе душистых в-в, напр. линалоола, гераниола, мирценаля, флориона, циклоналя. Т. всп. 30 °С, т. самовоспл. 250 °С, ниж. КПВ 0,8% по объему. $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально).

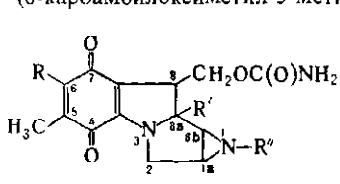
Л. А. Хейфиц.

МИРЦЕНА́ЛЬ [1-метил-4-(4-*метил*-3-*пентенил*)-3-циклогексен-1-карбальдегид]. мол. м. 206,33; бесцв. вязкая жидкость с *сильным цветочным запахом*; т. кип. 129–132 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4830–1,4850; раств. в этаноле и эфирных маслах, почти не раств. в воде. Получают диеновым синтезом из мирцена и метилакролеина. Применяют для составления парфюм. композиций и отдушек для мыла, а также для получения дигидромирценаля [1-метил-4-(4-метилпентил)-3-циклогексен-1-карбальдегид, вернальдегид], представляющего собой бесцв. жидкость с запахом свежести (т. кип. 79–83 °С/5 мм рт. ст., d_4^{20} 0,896, n_D^{20} 1,4660) и также являющегося душистым в-вом. Т. всп. 117 °С, т. самовоспл. 217 °С.



Л. А. Хейфиц.

МИТОМИЦИ́НЫ, антибиотики, выделенные из культуральной жидкости Streptomyces caespitosus. Производные митозана (8-карбамоилоксиметил-5-метил-1,1a,2,8,8a,8*b*-



гексагидроазирино[2′,3′:3,4]пирроло[1,2-а]индол-4,7-дион, в ф-ле R = R′ = R″ = H). Наиб. изучен митомицин С (R = NH_2, R′ = OCH_3, R″ = H) – сине-фиолетовые кристаллы, т. разл. 360 °С. $\lambda_{макс}$ (CH_3OH) 216, 360 и 560 нм; плохо раств. в воде, умеренно – в полярных орг. р-рителях. В порошке сохраняет активность в течение двух лет, в р-ре при pH 6–9 – в течение недели при пониж. т-ре, в р-рах при pH ниже 5,5 и выше 11,5 на свету или при действии окислителей быстро разрушается.

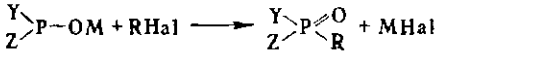
Митомицин С применяют как противоопухолевый препарат. Для мышей $ЛД_{50}$ 5 мг/кг при внутривенном введении, 9 мг/кг при внутрибрюшинном.

Известны также митомицин А (R = R′ = OCH_3, R″ = H), митомицин В (R = OCH_3, R′ = OH, R″ = CH_3) и порфиромицин (R = NH_2, R′ = OCH_3, R″ = CH_3); последний выделен из культуральной жидкости Streptomyces verticillatus.

В организме М. под действием ферментов восстанавливаются, превращаясь в бифункцион. алкилирующие соединения. В этой форме М. образуют сшивки в цепях ДНК, препятствующие расхождению нитей ДНК при репликации. Это приводит к деградации ДНК, мутациям и фрагментации хромосом бактерий и клеток млекопитающих.

С. Е. Есипов

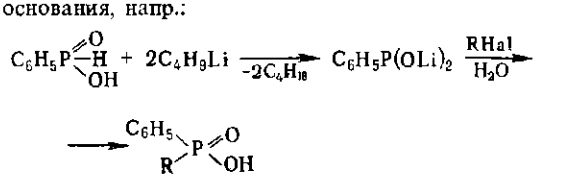
МИХАЭЛИСА – БЕККЕРА РЕАКЦИЯ, синтез фосфорорг. соед. алкилированием или арилированием солей нейтральных гидрофосфорильных соед. (фосфитов, фосфинитов и фосфонитов щелочных металлов) при действии алкил- или арилгалогенидов или др. алкилирующих или арилирующих агентов, напр.:



M = Li, Na, K; R = Alk, Ar;

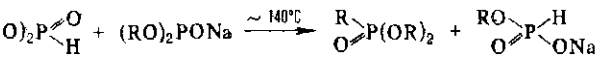
Y, Z = Alk, Ar, AlkO, ArO, Alk_2N, AlkS.

Реакц. способность AlkHal уменьшается от первичных к вторичным и далее к третичным, а также с увеличением мол. массы алкильного радикала. Из *трет*-AlkHal лишь Ar_3CCl дают нормальные продукты М.–Б. р., при использовании Ar_3CBr обычно образуются $Ar_3C^{\cdot}$. Подобно AlkHal реагируют AcHal, однако в этом случае образующиеся на первом этапе синтеза α-кетофосфонаты могут присоединять исходную соль. При использовании солей тиогидрофосфорильных соед. получают тиофосфорильные соединения. В М.–Б. р. могут участвовать и соли кислых гидрофосфорильных соед., для получения к-рых требуются очень сильные основания, напр.:



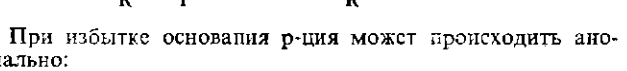
Обычно М.–Б. р. проводят в орг. р-рителе при т-ре ок. 100 °С.

Побочные процессы в М.–Б. р. – дезалкилирование соед., содержащих сложноэфирные группировки, солями MHal; диспропорционирование, происходящее выше 100 °С; взаимод. солей гидрофосфорильных соед. с самими гидрофосфорильными соед., обычно остающимися в реакц. системе из-за неполного их металлирования:

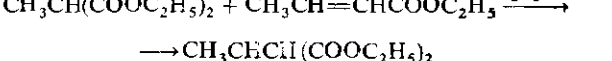


Поскольку в М.–Б. р. алкилированию подвергается амбидентный гидрофосфорильный анион, то в ряде случаев отмечается полное или частичное алкилирование по атому кислорода с образованием средних эфиров к-т P(III).

Этот процесс протекает особенно легко в случае галогенсодержащих фосфитов, в молекулах к-рых электроф. атом С и нуклеоф. атом О сближены между собой; часто р-ция протекает настолько легко, что не требует предварит. перевода фосфита в металлич. соль, напр.:



Процесс, родственный М.–Б. р., – алкилирование силилфосфитов:



Образующиеся фосфонаты обычно силилируются выделяющимся галогенсиланом, если он не отгоняется из реакц. смеси.

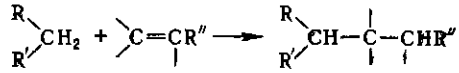
М.–Б. р. используют для получения мн. фосфорорг. соед. – пестицидов, лек. ср-в, экстрагентов тяжелых металлов и др.

Р-ция открыта А. Михаэлисом и Т. Беккером в 1897.

Лит.: Грапов А. Ф., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, т. 15, М., 1966, с. 41–231; Нифантьев Э. Е., Химия гидрофосфорильных соединений, М., 1983, с. 47–55.

Э. Е. Нифантьев

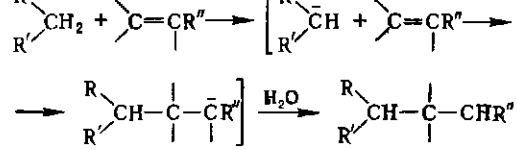
МИХАЭЛЯ РЕАКЦИЯ, присоединение соед. с реакционноспособной метиленовой или метиновой группой (доноры электронов) к соед. с активир. двойной связью (акцепторы электронов) в присут. оснований:



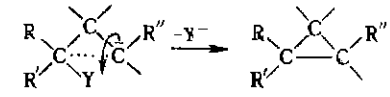
Основания – обычно алкоголяты, гидриды, гидроксиды и карбонаты щелочных и щел.-зем. металлов, амины. Р-рители – спирты, эфиры, 1,4-диоксан, ТГФ, бензол, ДМФА, ДМСО и др.

Донорами могут служить малоновый и алкилмалоновый эфиры, β-дикетоны, нитро- и α,α-динитроалканы, бензилцианиды, сульфоны, акцепторами – α,β-ненасыщ. альдегиды и кетоны, эфиры, амиды и нитрилы α,β-ненасыщ. к-т, нитросоединения и др., принадлежащие к алифатич., алициклич. и жирно-ароматич. ряду.

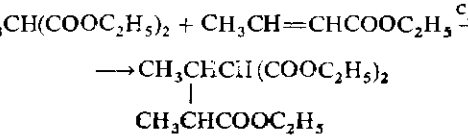
Р-ция протекает по механизму сопряженного присоединения и начинается с атаки карбанионом (генерируется под действием оснований) связи C=C по атому С с наим. электронной плотностью; возникающий при этом новый карбанион стабилизируется присоединением протона из среды:



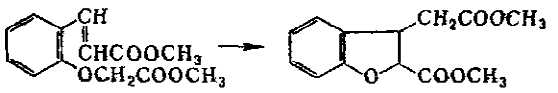
Если один из заместителей в генерир. карбанионе способен легко уходить в виде аниона, то стабилизация нового аниона может осуществляться с элиминированием этого заместителя (чаще всего галогена) с послед. образованием циклопропанового кольца, напр.:



При избытке основания р-ция может происходить аномально:



Имеются примеры внутримол. р-ции Михаэля с образованием циклич. продуктов:

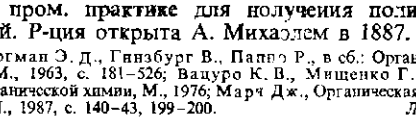


Модификация М. р.– в случае чувствительных к основаниям α,β-ненасыщ. альдегидов р-цию проводят в условиях межфазного катализа.

М. р.– одна из важнейших р-ций орг. синтеза; применяется в лаб. и пром. практике для получения полифункцион. соединений. Р-ция открыта А. Михаэлем в 1887.

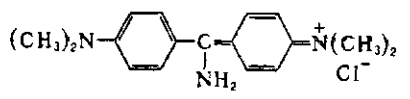
Лит.: Бергман Э. Д., Гинзбург В., Папо Р., в сб.: Органические реакции, т. 10, М., 1963, с. 181–526; Вацуро К. В., Мищенко Г. Л., Именные реакции в органической химии, М., 1976; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1987, с. 140–43, 199–200. *Л. А. Яновская.*

МИ́ХЛЕРА КЕТО́Н [4,4′-*бис*-(диметиламино)бензофенон], мол. м. 268,34; кремовые кристаллы; т. пл. 173–174 °С, т. кип. 360 °С (с разл.); $\mu 17{,}4\cdot10^{-30}$ Кл·м (*бензол*); р-римость



при 20 °С (% по массе): в воде – 0,04, этаноле – 0,63, пиридине – 10, хинолине – 9,72; легко раств. в бензоле, толуоле, H_2SO_4, HCl.

М. к. восстанавливается амальгамой Na до 4,4′-*бис*-(диметиламино)бензгидрола (гидрол Михлера – промежут. продукт в произ-ве красителей); амальгамой Zn в кипящей HCl – до *бис*-(4-диметиламинофенил)метана. Реагирует с магнийорг. соединениями, напр. с CH_3MgI образует 1,1′-*бис*-(4-диметиламинофенил)этилен. При взаимод. с $COCl_2$ (или $POCl_3$) либо металлич. Na в среде углеводорода превращ. в реакционноспособные хлор- или соотв. натрийпроизводные, дальнейшие р-ции с ароматич. аминами или арилхлоридами приводят к трифенилметановым красителям. Реагируя с NH_4Cl (160–170 °С; кат.– $ZnCl_2$), образует желтый краситель аурамин (ф-ла I), конденсируясь с диметиланилином в присут. $POCl_3$ – *кристаллический фиолетовый.*



I

В пром-сти М. к. получают конденсацией диметиланилина с фосгеном сначала при 20–24 °С, затем при 78–80 °С в присут. $ZnCl_2$; выход 66–67%.

М. к.– промежут. продукт в произ-ве арилметановых красителей, напр. малахитового зеленого, основного голубого; инициатор фотополимеризации.

М. к. назван в честь В. Михлера, впервые получившего его. *Н. Б. Корнева.*

МИЦЕЛЛООБРАЗОВА́НИЕ, самопроизвольная ассоциация молекул ПАВ в р-ре. В результате в системе ПАВ – р-ритель возникают мицеллы – ассоциаты характерного строения, состоящие из десятков дифильных молекул, имеющих длинноцепочечные гидрофобные радикалы и полярные гидрофильные группы. В т. наз. прямых мицеллах ядро образовано гидрофобными радикалами, а гидрофильные группы ориентированы наружу. Число молекул ПАВ, образующих мицеллу, наз. числом агрегации; по аналогии с мол. массой мицеллы характеризуются и т. наз. мицеллярной массой. Обычно числа агрегации составляют 50–100, мицеллярные массы равны 10^3–10^5. Образующиеся при М. мицеллы полидисперсные и характеризуются распределением по размерам (или числам агрегации).

М. характерно для разл. видов ПАВ – ионогенных (анионо- и катионактивных), амфолитных и неионогенных и обладает

рядом общих закономерностей, однако оно связано и с особенностями строения молекул ПАВ (размер неполярного радикала, природы полярной группы), так что правильнее говорить о М. данного класса ПАВ.

М. происходит в определенном для каждого ПАВ интервале т-р, важнейшими характеристиками к-рого являются точка Крафта и точка помутнения. Точка Крафта – нижн. температурный предел М. ионогенных ПАВ, обычно она равна 283–293 К; при т-рах ниже точки Крафта р-римость ПАВ недостаточна для образования мицелл. Точка помутнения – верх. температурный предел М. неионогенных ПАВ, обычные ее значения 323–333 К; при более высоких *т*-рах система ПАВ – р-ритель теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы (см. *Коацервация*). Мицеллы ионогенных ПАВ при высоких т-рах (388–503 К) распадаются на более мелкие ассоциаты – димеры и тримеры (т. наз. демицеллизация).

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – концентрация ПАВ в р-ре, при к-рой в системе образуются в заметных кол-вах устойчивые мицеллы. При низких концентрациях ПАВ (10^{-4}–10^{-2} М) образуются истинные р-ры, причем ионогенные ПАВ ведут себя как сильные электролиты. При достижении ККМ мицеллы находятся в термодинамич. равновесии с неассоциир. молекулами ПАВ; при разбавлении р-ра мицеллы распадаются, а при увеличении концентрации вновь возникают. Выше ККМ весь избыток ПАВ находится в виде мицелл. При очень большом содержании ПАВ в системе образуются *жидкие кристаллы* или *гели*.

Существование ККМ выяснилось при анализе диаграмм состав – свойство (рис. 1). При ККМ наблюдается резкое

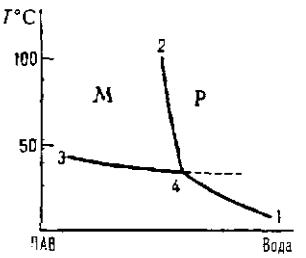


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы лаурат калия – вода в области разбавленных р-ров. Р – область истинной р-римости; М – область мицеллообразования. 1 – кривая истинной р-римости ПАВ, 2 – кривая мицеллообразования; 3 – кривая перехода мицеллярной системы в гель или жидкокристаллич. фазу; 4 – точка Крафта.

отклонение св-в р-ра ПАВ от идеальности со скачкообразным изменением св-в. На кривых зависимости нек-рого св-ва θ от состава (концентрации ПАВ) в точке, соответствующей ККМ, наблюдаются перегибы, экстремумы, изломы и др. особенности. Математически ККМ – это точка на кривой состав – св-во, в к-рой производная $(\partial^2\theta/\partial c^2)_T$ или $\partial^2\theta/\partial(\ln c)^2 = 0$. На практике имеется нек-рая узкая область плавного, хотя и быстрого изменения рассматриваемого св-ва. Значения ККМ для данной системы ПАВ – р-ритель могут различаться при определении их тем или иным эксперим. методом или при использовании того или иного способа мат. обработки опытных данных.

Все эксперим. методы определения ККМ (их известно более 70) разделяют на две группы. К одной группе относят методы, не требующие введения в систему ПАВ – р-ритель дополнит. компонентов. Это – построение изотерм поверхностного натяжения $\sigma(c)$ или $\sigma(\lg c)$; измерение уд. электрич. проводимости (электрич. сопротивления) р-ра ПАВ или эквивалентной электропроводности электролита $\lambda = f(\sqrt{c})$; измерение частотной зависимости электропроводности электролита в переменном поле (эффект Вина); изучение оптич. св-в – показателя преломления р-ра, светорассеяния в видимой области спектра; дифракц. методы, основанные на рассеянии рентгеновского излучения или нейтронов (особенно малоугловые измерения); изучение спектров поглощения и спектров ЯМР. Возможно определение ККМ калориметрич. методами – по уд. теплоте разбавления, а также по изменению т-ры замерзания р-ра или понижению давления пара. Наиб. четко ККМ определяется при построении

зависимости р-римости ПАВ от величины $1/T$ (обратной т-ры). Существует целый ряд методов, основанных на процессах переноса: измерениях коэф. диффузии или вязкости, изучении электрофоретич. подвижности, ультрафильтрации и коэф. седиментации. Просты и надежны методы потенциометрич. титрования и поглощения ультразвука.

Вторая группа методов измерения ККМ основана на добавлении в р-ры дополнит. компонентов и их солюбилизации (коллоидном растворении) в мицеллах ПАВ, к-рую можно регистрировать с использованием спектральных методов, флуоресценции, ЭПР и др.

Теория М. Согласно т. наз. псевдофазной модели, М. рассматривается как процесс, аналогичный фазовому переходу, при к-ром происходит резкий переход от молекулярно-дисперсного состояния ПАВ в р-рителе к ассоциированному в мицеллы ПАВ при ККМ. Мицеллы рассматриваются как предельная высокодисперсная фаза («псевдофаза»), а ККМ – как такая концентрация, при к-рой хим. потенциал ПАВ в р-ре становится равным хим. потенциалу этого в-ва, ассоциированного в мицеллы. Концентрация неассоциир. молекул ПАВ, соответствующая истинному р-ру, остается постоянной и равной ККМ при любом кол-ве ПАВ в р-ре. Эта модель удобна для описания ряда макроскопич. св-в р-ров ПАВ и их зависимостей от концентрации, однако она не позволяет определять размер и форму мицелл.

В т. наз. квазихим. модели М. рассматривается как обратимая хим. р-ция типа:

$$\sum_i \nu_i B_i \rightleftarrows M,$$

где B_i – молекула ПАВ i-го сорта, ν_i – число агрегации, М – мицелла. К данной р-ции м.б. применен закон действующих масс, тогда число агрегации можно сопоставлять с константой равновесия процесса мицеллярной агрегации в системе. Модель объясняет резкость перехода для систем с большими числами агрегации и даст практически такую же зависимость от концентрации ПАВ числа мицелл и неассоциир. молекул в системе, как и псевдофазная модель. Т. наз. поливариантная модель М. является развитием квазихим. модели, но М. представляется как последоват. ассоциация «мономеров». Модель объясняет распределение мицелл по размерам. Она обосновывает понятие ККМ как величины, обратной макс. константе ассоциации (равновесия), к-рая наблюдается при нек-ром критич. числе агрегации.

Установлена корреляция между поверхностной (межфазной) активностью ПАВ, его способностью снижать поверхностное и межфазное натяжение (на границе р-ра с воздухом или др. жидкостью) и ККМ. Чем больше поверхностная активность ПАВ, тем большая склонность к М. характерна для этого ПАВ и тем ниже ККМ. Согласно этим данным, ККМ – это концентрация, при к-рой термодинамич. активность неассоциир. молекул ПАВ, его поверхностная активность на разл. субстратах достигает предельного значения (в отличие от молекул ПАВ мицеллы поверхностно неактивны). Из ряда эксперим. зависимостей состав – св-во возможно представление о ККМ как о предельной концентрации, характеризующей св-ва мицелл при бесконечном разбавлении системы ПАВ – р-ритель.

Строение и свойства мицелл ПАВ обусловлены *межмолекулярными взаимодействиями* между компонентами системы. В случае водных р-ров ионогенных ПАВ устойчивость мицелл определяется равенством сил притяжения неполярных (углеводородных) частей молекул и отталкиванием полярных (ионогенных) групп. Силы притяжения углеводородных частей молекул ПАВ в воде можно отождествить с *гидрофобными взаимодействиями*, к-рые обусловливают кооперативность М.; отталкивание полярных групп приводит к ограничению роста мицелл. Могут быть и др. причины, приводящие к ограничению роста мицелл, такие, как геометрия молекул ПАВ, зависимость поверхностного натяжения на границе раздела мицелла – р-ритель от радиуса мицеллы. В неводных полярных средах (этиленгликоль, глицерин и др.) при М. возникают лиофобные взаимод. между углеводородными частями молекул ПАВ, аналогичные гидрофобным.

Большинство эксперим. данных свидетельствует о том, что вблизи ККМ в водных р-рах мицеллы представляют собой идеально сферич. частицы как в случае катион- и анионактивных, так и неионогенных ПАВ (рис. 2). Гидрофобные части дифильных молекул ПАВ образуют внутр. область (ядро) мицеллы, полярные концы молекул образуют поверхностный слой и всегда гидратированы, т.е. связаны с одной или неск. молекулами воды. Упорядоченность ядра мицеллы является промежуточной между жидким и кристаллич. состояниями непредельных углеводородов (алканов).

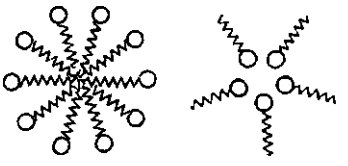


Рис. 2. Схематическое изображение ассоциатов ПАВ в воде: *а* – сферич. прямая мицелла; *б* – обращенная мицелла.

В сильно неполярных средах полярные группы дифильных молекул становятся лиофобными; в результате формируются мицеллы, в к-рых ядро образовано полярными группами (т. наз. обращенные мицеллы). Числа агрегации в обращенных мицеллах малы по сравнению с числами агрегации в мицеллах, образующихся в водных средах. Агрегация ПАВ в неводных средах резко изменяется в присут. даже следов воды. В последние годы для прямых мицелл предложены новые сферич. модели, среди к-рых наиб. обоснованной представляется модель, полученная на основе изучения малоуглового рассеяния нейтронов мицеллярными р-рами ПАВ. Согласно этой модели, часть мицеллярной пов-сти занята метиленовыми и концевыми метильными группами, к-рые находятся в контакте с водой.

Кинетика М. изучена разл. методами, используемыми для быстрых процессов. Показано, что М. – кооперативный процесс, включающий быстрые ассоциативно-диссоциативные равновесия. Релаксац. спектры мицеллярных систем имеют характерные времена от секунды до 10^{-9} с. Времена релаксации 10^{-6}–10^{-9} с связаны с процессом обмена типа неассоциир. молекула ПАВ – мицелла (быстрая релаксация), а времена релаксации от секунды до 10^{-3} с (медленная релаксация) связаны с изменением чисел агрегации мицелл. Одновременное определение времен быстрой и медленной релаксации позволяет независимым путем определять числа агрегации при М.

Поскольку высокая поверхностная активность ПАВ сопряжена с малой «истинной» (молекулярной) р-римостью, М. является исключительно важным для практики явлением, к-рое позволяет иметь в р-ре «депо» – запас ПАВ, во много раз превосходящий мол. р-римость. М. обеспечивает такие важные технол. св-ва мицеллярных систем, как солюбилизация, *моющее действие*, образование микроэмульсий. Эти св-ва позволяют ПАВ выполнять роль стабилизаторов разнообразных дисперсных систем.

Лит.: Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии, пер. с англ., М., 1980; Гормелли Дж., Геттинз У., Уин-Джонс Э., в кн.: Молекулярные взаимодействия, пер. с англ., М., 1984, с. 151–83.

Г. П. Ямпольская.

МИЦЕ́ЛЛЫ, см. *Золи, Мицеллообразование.*

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ (от новолат. micella, уменьшит. от лат. mica – крошка, крупинка), лиофильные микрогетерог. системы, в к-рых дисперсная фаза представлена мицеллами ПАВ, распределенными в жидкой дисперсионной среде. М. с. образуются при определенной концентрации ПАВ, наз. критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При меньших концентрациях ПАВ образуют истинный р-р (мол. дисперсию), при концентрациях ПАВ, больших ККМ, весь избыток ПАВ находится в виде мицелл (см. *Мицеллообразование*). Вблизи ККМ образуются М. с. со сферич. мицеллами, состоящими из 20–100 молекул

ПАВ; по мере увеличения концентрации ПАВ сферич. мицеллы трансформируются в пластинчатые. М.с. обладают текучестью, характерной для той жидкости, к-рая является дисперсионной средой, и относятся к свободнодисперсным системам. При высоком содержании ПАВ М.с. переходят в связнодисперсное состояние с образованием *гелей* или лиотропных *жидких кристаллов*.

М.с. обладают *моющим действием*, дезинфицирующим действием, служат для регулирования *смачивания*, стабилизации пен, эмульсий, суспензий и т.п. Важный случай М.с. – *микроэмульсии*, в к-рых сферич. мицеллы ПАВ насыщены углеводородом (прямые микроэмульсии) или водой (обратные микроэмульсии). М.с., используемые в технике, особенно для вытеснения нефти из пласта, часто наз. мицеллярными растворами. Как правило, в этом случае используют алкилбензолсульфонаты, получаемые из продуктов нефтепереработки (нефтяные сульфонаты), или др. недорогие ПАВ, к-рые диспергируют в воде. Такие М.с. смачивают породу, а при введении в них электролита (обычно NaCl) или алифатич. спиртов образуют на границе с нефтями пов-сть с низким межфазным натяжением, что и обеспечивает применимость подобных систем в качестве жидкостей, нагнетаемых в пласт. Напр., ультранизкое межфазное натяжение на границе с нефтью солевого р-ра нефтяного сульфоната достигается при его содержании в системе 0,05% по массе, NaCl – 1% по массе. В этой М.с. размер мицелл увеличивается с ростом концентрации соли, в мицеллы м.б. включены и немицеллообразующие ПАВ. Мицеллярная масса в М.с. в присут. изобутанола (3% по объему) увеличивается от $7{,}0\cdot10^4$ до $5{,}0\cdot10^5$ при увеличении концентрации NaCl от 0,5 до 2%.

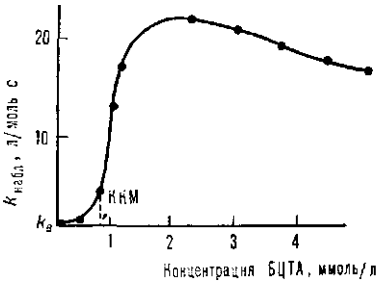
Лит. см. при статьях *Микроэмульсии, Мицеллообразование, Поверхностно-активные вещества*

Г. П. Ямпольская

МИЦЕЛЛЯ́РНЫЙ КАТА́ЛИЗ, ускорение хим. р-ций в присут. мицелл ПАВ. Обусловлен гл. обр. изменением концентрации реагирующих в-в при переходе реагентов из р-ра в мицеллы; для р-ций с участием диссоциирующих частиц существенно также влияние мицелл ПАВ на константу скорости и сдвиг равновесия диссоциации молекул реагентов. Наиб. корректное описание М. к. дает псевдодвухфазная модель, к-рая рассматривает наблюдаемую скорость р-ции как сумму скоростей процессов в фазе р-рителя (воде или неводной среде в случае «обращенных» мицелл) и мицеллярной псевдофазе, характеризуемых соотв. константами скоростей k_b и k_m. Распределение реагентов A, B, ... между мицеллами и р-рителем описывается с помощью констант $P_A = [A]_m/[A]_b$, $P_B = [B]_m\,[B]_b$, где $[A]_m$ – концентрация в-ва в мицеллярной псевдофазе, $[A]_b$ – концентрация в-ва в р-рителе. Для наиб. распространенного случая бимолекулярной р-ции тина A + B → продукты, наблюдаемая константа скорости второго порядка равна

$$k_{набл} = \frac{k_m v_m P_A P_B + k_b(1 - cv_m)}{[1 + (P_A - 1)v_m c]\,[1 + (P_B - 1)v_m c]}, \qquad (1)$$

где v_m – молярный объем ПАВ, c – концентрация ПАВ в мицеллярной форме, т.е. общая концентрация ПАВ минус критич. концентрация мицеллообразования. Из ур-ния (1) следует, что даже при отсутствии к.-л. влияния мицелл на константу скорости р-ции ($k_m = k_b$) они могут вызывать значит. ускорение вследствие концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе при $P_A \gg 1$ и $P_B \gg 1$. Напр., в случае ацилирования салицилальдоксима *п*-нитрофениловым эфиром триметилуксусной к-ты в присут. бромида цетилтриметиламмония (БЦТА) при pH 7,2 резкое увеличение скорости (см. рис.) происходит при достижении критич. концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ, а затем $k_{набл}$ проходит через максимум. Величина ускорения при оптим. концентрации БЦТА ~ $2\cdot10^3$ раз; константы P для р-ции этого типа равны 10^2–10^3. Связывание реагентов с мицеллами для ионных в-в определяется величинами их гидрофобного и электростатич. взаимодействия. Если один из реагентов связывается сильно, а другой распределен равномерно между обеими фазами ($P_A \gg 1$, $P_B = 1$), то М. к. проявляется только при условии $k_m > k_b$. Это же условие необходимо для ускорения р-ций первого порядка. Если один из реагентов преим. находится в мицеллярной псевдофазе, а другой – в водной ($P_A \gg 1$, $P_B \ll 1$), то при $k_m \approx k_b$



Зависимость $k_{набл}$ от концентрации бромида цетилтриметиламмония (БЦТА) при ацилировании салицилальдоксима *п*-нитрофениловым эфиром триметилуксусной к-ты (k_b = = 0,012 л/моль с)

будет наблюдаться ингибирование за счет разделения реагентов. Ур-ние (1) не пригодно для описания кинетики быстрых р-ций, происходящих за времена, близкие к временам жизни молекул реагентов внутри мицелл ПАВ, напр. тушения фотолюминесценции. Для этих систем развиты спец. подходы, учитывающие статистич. распределение молекул реагентов между мицеллами.

М. к. применяют для разнообразных хим. р-ций: эмульсионная полимеризация, идущая с участием молекул мономера, включенного в мицеллы ПАВ; нуклеоф. замещение, напр. гидролиз сложных и простых эфиров, амидов, шиффовых оснований, электронный перенос с участием орг. и неорг. окислит.-восстановит. пар; замещение лиганда в комплексах металлов, фото- и радиационно-хим. р-ции и др. Важное самостоят. направление – изучение каталитич. ф-ций ферментов, включенных в обращенные мицеллы ПАВ. М. к. исследуется также как модель ферментативного катализа. В этом отношении особенно перспективны т. наз. функцион. мицеллы, образованные молекулами ПАВ с ковалентно связанными каталитически активными группами.

Лит. Мицеллообразование солюбилизация и микроэмульсии, под ред. К. Миттел, пер. с англ., М., 1980; Fendler J. H., Fendler E. J., Catalysis in micellar and macromolecular systems, N. Y., 1975; Thomas J. K., «Chem. Rev.», 1980, v. 80, № 4, p. 283–99; Turro N. J., Graetzel M., Braun A. M., «Angew. Chem., Intern. Ed.», 1980, v. 19, p. 675–96.

А. К. Яцимирский

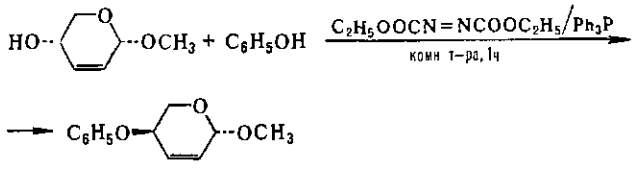
МИЦУНО́БУ РЕАКЦИЯ, межмол. дегидратация с участием спиртов и кислотных компонентов под действием реагента Мицунобу – диэтилового эфира азодикарбоновой к-ты (ДЭАД) и трифенилфосфина:

$$ROH + H{-}A \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OOCN{=}NCOOC_2H_5/Ph_3P} R{-}A$$

Кислотные компоненты – карбоновые к-ты, их имиды и N-гидроксиимиды, фенолы, оксимы, моно- и диэфиры фосфорной к-ты, соед. с активир. метиленовой группой.

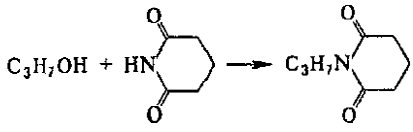
Р-цию обычно проводят при т-ре ≤ 20 °С, добавляя ДЭАД к смеси спирта, кислотного компонента и Ph_3P в безводном апротонном р-рителе (эфир, ТГФ, гексаметапол).

Незатрудненные спирты реагируют по механизму S_N2 с обращением конфигурации, напр.:



В р-ции спиртов с карбоновыми к-тами образуются сложные эфиры с выходами 35–90%; в случае диолов осн.

продукт – моноэфиры, причем этерификация проходит преим. по первичной группе ОН; выходы простых эфиров фенолов достигают 90–95%; циклич. имиды образуют с выходами 60–90% продукты N-алкилирования, напр.:

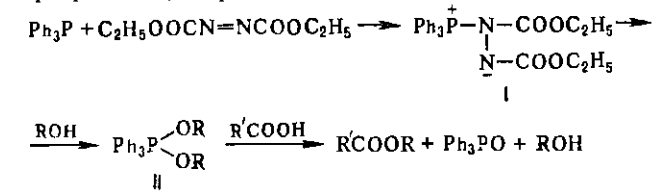


Ациклич. имиды дают продукты N- и O-алкилирования. Соед. с активир. группами CH_2 вступают в М. р. с образованием продуктов С- или О-алкилирования, напр.:

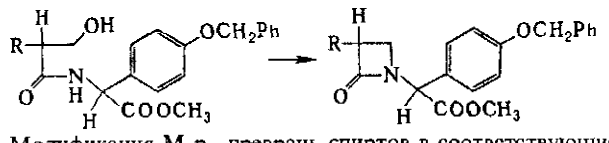
$$ROH + NCCH_2COOC_2H_5 \rightarrow NCCH(R)COOC_2H_5$$

$$ROH + CH_3C(O)CH_2COOC_2H_5 \rightarrow CH_3C(OR)=CHCOOC_2H_5$$

М. р. протекает обычно через стадию образования из Ph_3P и ДЭАД бетаина (ф-ла I), к-рый при р-ции со спиртом превращ. в фосфоран (II). Последний, взаимодействуя с кислотным компонентом, дает продукт р-ции и трифенилфосфиноксид, напр.:



При наличии в соед. достаточно подвижного атома водорода при благоприятном взаимном структурном расположении может происходить внутримолекулярная дегидратация; напр., из гидроксикислот м. б. получены лактоны, из соед. с пептидной группой – лактамы:



Модификация М. р. – превращ. спиртов в соответствующие галогениды (F, Cl, Br, I) или цианиды под действием реагента Мицунобу и галогенида (цианида) Li; выход 50–95%.

Благодаря мягким условиям р-ции, М. р. применяют в синтезе и превращениях прир. соед. (нуклеозидов, углеводов, стероидов, макроциклов), аминов и аминокислот определенной структуры, для обращения конфигурации исходного спирта.

Р-ция предложена О. Мицунобу в 1967.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 74–75; Mitsunobu O., «Synthesis», 1981, № 1, p. 1–28; Grochwski E. [a. o.], «J. Amer. Chem. Soc», 1982, v. 104, № 24, p. 6876–77; Marx K.-H. [a. o.], «Lieb. Ann», 1984, № 3, S. 476–82, Manna S., Flack J. R., Mioskowski Ch., «Synthetic Communs», 1985, v. 15, № 8, p. 663–68.

К. В. Вацуро.

МНОГОКОМПОНЕ́НТНЫЕ СИСТЕ́МЫ, физ.-хим. системы, содержащие не менее трех компонентов. Компонентами системы наз. в-ва, изменения масс к-рых независимы и выражают все возможные изменения в составе системы. Если в системе отсутствуют обратимые хим. р-ции, число компонентов равно числу в-в, содержащихся в системе. В случае систем с хим. превращениями число компонентов равно разности между числом сортов частиц, содержащихся в системе, и числом независимых р-ций. Это объясняется тем, что условия хим. равновесия выражаются как количеств. связи между концентрациями в-в, а число таких связей равно числу независимых хим. р-ций.

Число компонентов, вообще говоря, зависит от условий, в к-рых находится система. Изменяя условия, можно инициировать или тормозить хим. р-ции и тем самым менять число связей, накладываемых на изменения концентраций в-в. Число компонентов может зависеть от точности эксперим. исследования, т. к. в отдельных случаях требуется

учитывать концентрации в-в, присутствующих в очень малых кол-вах. Числа молей всех компонентов m_i ($i = 1, 2, ..., n$) характеризуют не только соотношение между ними, но и общую массу n-компонентной системы (фазы). Поэтому для задания состава М. с. чаще используют молярные доли компонентов $x_i = m_i/(m_1 + m_2 + ... + m_n)$, к-рые подчинены условию $x_1 + x_2 + ... + x_n = 1$, и, следовательно, только $(n - 1)$ из них являются независимыми.

В случае тройных систем состав смеси изображают с помощью концентрац. треугольника Гиббса – Розебома. Вершины треугольника отвечают чистым компонентам, точки на сторонах – составам двойных (бинарных) систем; точки внутри треугольника характеризуют состав тройной смеси, причем молярная доля данного компонента пропорциональна длине перпендикуляра, опущенного из точки состава на сторону треугольника, противолежащую вершине этого компонента.

Состав четверной системы м. б. изображен с помощью правильного тетраэдра. Вершины тетраэдра соответствуют чистым компонентам, точки на ребрах – составам двойных систем, точки на гранях – составам тройных систем, пространство внутри тетраэдра – четверным смесям. Молярная доля данного компонента в четверной смеси пропорциональна расстоянию от точки состава до грани, противолежащей вершине этого компонента.

Важное практич. значение имеет исследование четверных водно-солевых систем, представляющих собой водные р-ры солей AX, BX, CX или AX, AY, AZ. Такие смеси обычно обозначают A, B, C‖X – H_2O и A‖X, Y, Z – H_2O, отделяя катионы от анионов двойной вертикальной чертой. Для таких систем вместо молярных долей компонентов обычно используют т.наз. координаты Йенеке. Их определяют, принимая сумму концентраций солей в молях за 100% (т.наз. солевая масса) и нанося солевой состав на треугольник Гиббса – Розебома. Вдоль линий, перпендикулярных плоскости треугольника, откладывают число молей *воды*, приходящихся на 100 *молей* солевой массы; это т.наз. водность системы. Концентрации солей в солевой массе наз. индексами Йенеке солей; вместе с водностью они и составляют координаты Йенеке.

Взаимными водно-солевыми системами наз. четверные системы A,B‖X,Y – H_2O, в к-рых имеет место р-ция обмена $AX + BY \rightarrow AY + BX$. Их характеризуют обычно индексами Йенеке одного из катионов и одного из анионов (сумма эквивалентов всех ионов принимается равной 100) и водностью. Концентрац. пространством, характеризующим солевой состав взаимных систем, является квадрат (как в тройных взаимных системах A, B‖X, Y).

При дальнейшем увеличении числа компонентов в системе размерность концентрац. пространства соотв. возрастает, что неизбежно приводит к использованию разрезов и разл. проекций на подпространства меньшей размерности. Необходимость в проекциях и сечениях еще больше возрастает при графич. изображении разл. физ.-хим. св-в системы, к-рые являются ф-циями ее состава (см. *Диаграмма состав – свойство*).

Наиб. важная физ.-хим. характеристика М. с. – ее *диаграмма состояния* (фазовая диаграмма), определяющая фазовое состояние системы при разл. брутто-составе. В случае тройной системы с эвтектикой на фазовой диаграмме имеются пов-сти кристаллизации отдельных твердых фаз, линии, отвечающие совместной кристаллизации двух твердых фаз, и нонвариантная точка, отвечающая равновесию расплава с тремя твердыми фазами. Диаграмма плавкости тройной системы описывает т-ру плавления смесей разл. состава; она должна изображаться в трехмерном пространстве. На практике, однако, используют проекции изотермич. сечений этой диаграммы на плоскость концентрац. треугольника, а также сечения, отвечающие определенным соотношениям между концентрациями компонентов. В случае четверных и более М. с. приходится строить проекции изотермич. сечений не на все концентрац. пространство, а на нек-рые из его подпространств меньшей размерности.

Диаграммы фазовых равновесий М. с. являются теоретич. основой разделения в-в путем ректификации, экстракции, абсорбции, кристаллизации. Однако с увеличением числа компонентов эксперим. исследование фазовых равновесий значительно усложняется. В связи с этим важное значение приобретает разработка расчетных методов определения св-в М. с., в частности их фазовых диаграмм, по данным о св-вах подсистем с меньшим числом компонентов (см. *Физико-химический анализ*).

Лит.: Сторонкин А. В., Термодинамика гетерогенных систем, ч. 1–2, Л., 1967; Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я., Основы физико-химического анализа, М., 1976; Новоселова А. В., Методы исследования гетерогенных равновесий, М., 1980; Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, пер. с англ., Л., 1982. *В. К. Филиппов.*

МНОГОФОТО́ННЫЕ ПРОЦЕ́ССЫ, фотофиз. и фотохим. процессы, происходящие в результате поглощения атомом или молекулой двух и более (до неск. десятков) фотонов. Вероятность М. п. пренебрежимо мала при интенсивности света обычных источников, но при использовании лазерного излучения становится сравнимой с вероятностью обычного (однофотонного) поглощения. При М. п. атом или молекула возбуждается из осн. состояния в высоколежащие квантовые состояния дискретного или непрерывного спектра, в результате чего возможны фотоионизация, фотодиссоциация, фотоизомеризация и т. п. превращения.

М. п. классифицируют по типу возбуждения. Атом (молекула) может резонансно поглотить одновременно n фотонов, если их суммарная энергия равна разности энергий начального (E_0) и конечного (E_k) состояний (рис. 1, *а*). Вероятность такого поглощения пропорциональна интенсивности света в n-й степени. Процесс легко реализуется при облучении лазерными импульсами для $n = 2$ (см. *Двухквантовые реакции*), т. к. требует интенсивностей $\sim 10^6$–10^9 Вт/см^2. Для трехквантовых процессов ($n = 3$) требуются более высокие интенсивности света ($\sim 10^8$–10^{11} Вт/см^2) и т. д. В столь интенсивном поле атом или молекула из конечного состояния дискретного спектра обычно быстро переходит в ионизац. непрерывный спектр (континуум); соответствующий $(n + 1)$-фотонный процесс наблюдается по возникновению в системе заряженных частиц (электронов или ионов). В случае молекул часто происходит их фрагментация и наблюдается масс-спектр молекулярных и фрагментных ионов и радикалов.

Атом (молекула) может резонансно поглотить n фотонов с гораздо большей вероятностью, поднимаясь по «лестнице» последоват. квантовых уровней (рис. 1, *б*). Т. наз. многоступенчатое резонансное возбуждение молекул возможно в многочастотном лазерном излучении, если частоты лазеров настроены точно на частоты последоват. квантовых переходов. Т. к. времена жизни промежут. квантовых состояний конечны (обычно от 10^{-6} до 10^{-11} с), то лазерные импульсы могут воздействовать на атом (молекулу) поочередно, если длительность импульсов и интервал времени между ними меньше времени жизни соответствующего состояния. Если все лазерные импульсы воздействуют одновременно, наряду с многоступенчатым резонансным возбуждением происходит М. п., при к-ром атом (молекула) поглощает одновременно неск. фотонов и, не задерживаясь на промежут. уровнях, достигает конечного состояния. Различие между этими процессами проявляется в том, что многоступенчатое возбуждение гораздо более чувствительно к точности резонанса по частоте с промежут. уровнем по сравнению с М. п.

Поскольку многоступенчатое возбуждение является комбинацией однофотонных квантовых переходов, оно требует гораздо меньших интенсивностей света, чем М. п., происходящий без участия промежут. резонансных уровней, и возможно при умеренных интенсивностях лазерного излучения (~ 10–10^2 Вт/см^2). Для электронных переходов многоступенчатое возбуждение требует применения неск. лазеров с перестраиваемой частотой. Колебат. переходы многоатомных молекул реализовать гораздо легче, т. к. колебат. уровни расположены почти на одинаковом расстоянии друг от друга по энергии (эквидистантны), а небольшие различия, обусловленные гармоничностью колебаний, м. б. компенсированы вращат. структурой колебат. полосы поглощения и ее уширением. В последнем случае многоатомная молекула (BCl_3, SF_6, UF_6 и др.) в поле монохроматич. лазерного ИК импульса с интенсивностью 10^6–10^8 Вт/см^2, частота к-рого настроена в резонанс с колебат. полосой поглощения, может поглотить неск. десятков ИК фотонов и достигнуть границы диссоциации (многофотонная ИК фотодиссоциация).

Между этими двумя крайними случаями (отсутствие промежут. резонансных уровней и, наоборот, точный резонанс с ними по частоте) существует плавный переход, когда частота излучения находится вблизи точного резонанса с промежут. уровнем (рис. 1, *в*). Если расстройка от точного резонанса невелика, но больше ширины промежут. уровня и ширины спектральной полосы лазерного импульса, происходит не многоступенчатое, а многофотонное возбуждение, но с гораздо более высокой вероятностью, чем при отсутствии точного резонанса. Этот случай реализуется, напр., при возбуждении ниж. колебат. уровней многоатомных молекул в одночастотном лазерном ИК излучении.

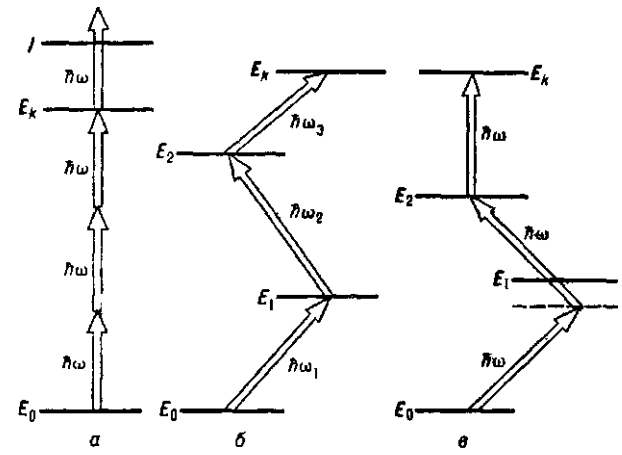


Рис. 1. Многофотонное возбуждение высоколежащего энергетич. уровня E_k атома или молекулы из основного состояния E_0: *а* – одночастотным полем с частотой ω при отсутствии промежут. резонансных уровней (I – потенциал ионизации); *б* – многочастотным полем, частоты к-рого ω_1, ω_2, ω_3 находятся в точном резонансе с промежут. квантовыми переходами из-за наличия уровней E_1 и E_2; *в* – одночастотным полем с частотой ω, удовлетворяющей двум условиям: двухквантового резонанса ($E_2 - E_0 = 2\hbar\omega$) с расстройкой относительно промежут. уровня E_1 (пунктиром изображено положение точного резонанса) и точного резонанса на след. переходе ($E_k - E_2 = \hbar\omega$).

Многофотонная фотодиссоциация молекулы в основном электронном состоянии под действием мощного импульса резонансного лазерного ИК излучения характерна для всех многоатомных молекул, обладающих большим числом колебат. степеней свободы. Благодаря исследованиям многофотонного возбуждения под воздействием интенсивного лазерного ИК излучения стала доступной информация о таких св-вах многоатомных молекул в высоковозбужденных колебат. состояниях, как внутри- и межмодовый ангармонизм и стохастизация колебат. энергии из-за взаимод. колебаний, энергетич. граница образования квазиконтинуума колебат. состояний, внутри- и межмол. релаксация возбуждения (рис. 2).

М. п., индуцируемые лазерным излучением в атомах и молекулах, имеют ряд важных применений. Резонансная лазерная ионизация атомов позволяет резонансно превращать атом данного элемента (или даже изотоп, при наличии изотопич. сдвига для спектральных квантовых переходов) в ион. Образованные ионы можно, во-первых, детектировать со 100%-ной вероятностью. На этом основана резонансная фотоионизац. *лазерная спектроскопия*, обладающая наиб. чувствительностью среди методов оптич. спектроскопии. В случае молекул возможно одновременное измерение всего

масс-спектра образующихся фотоионов, что лежит в основе лазерной масс-спектрометрии. Во-вторых, образованные ионы можно собирать в коллекторах, что служит основой фотоионизац. метода *изотопов разделения*. Резонансное колебательное ИК возбуждение многоатомных молекул в

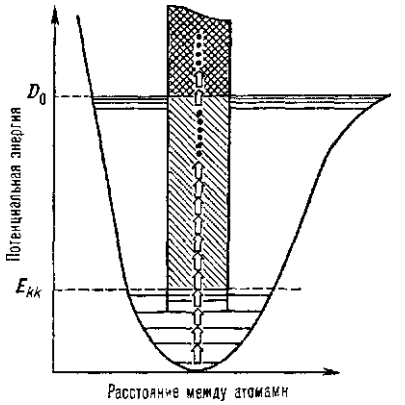


Рис 2 Многофотонные процессы возбуждения и диссоциации многоатомной молекулы интенсивным лазерным ИК возбуждением, частота к-рого настроена в резонанс с колебат полосой поглощения молекулы Внизу – дискретные колебательно-вращат уровни резонансных с полем колебаний, $E_{кк}$ – энергетич граница относительно широкой полосы поглощения, постепенно сдвигающаяся в длинноволновую область из-за ангармонизма колебаний, выше энергии диссоциации D_0 – континуум состояний перевозбужденной молекулы, подвергающейся мономолекулярному распаду

газовой фазе приводит к их изотопически-селективной фотодиссоциации. На этом основан практически важный метод разделения изотопов легких элементов. Многофотонная ИК фотодиссоциация молекул обеспечивает избират. фотодиссоциацию молекул определенного сорта в смеси, что позволяет осуществлять направленный радикальный хим. синтез, трудно осуществляемый в термически равновесных условиях [напр., $(CF_3)_3CI$].

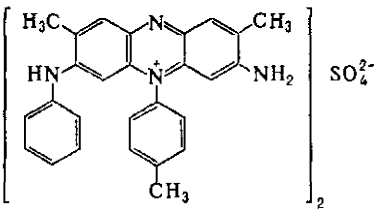
Многофотонное электронное возбуждение высоколежащих состояний молекул видимым или УФ излучением позволяет исследовать молекулы в области энергий, соответствующей вакуумному УФ, и, в частности, позволяет открывать новые каналы фотохим. р-ций из высоковозбужденных синглетных и триплетных состояний. Для молекул в р-ре особенно эффективно многофотонное возбуждение с помощью мощных ультракоротких лазерных импульсов длительности 10^{-11}–10^{-13} с, к-рая меньше времени жизни промежут. электронных состояний. Осуществлены М. п. резонансного возбуждения NH_3, CF_3I, UF_6 и др. совместным действием ИК и УФ лазерного излучения, при к-рых ИК излучение обеспечивает резонансное возбуждение колебаний, а УФ излучение – электронное возбуждение молекулы. Такой М. п. лежит в основе еще одного универсального метода лазерного разделения изотопов (в частности, урана), т. к. в ИК спектре проявляется отчетливый изотопич. сдвиг для изотопа любого элемента.

Лит Летохов В С, Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах, М, 1983, Делоне Н Б, Крайнов В П, Атом в сильном световом поле, 2 изд, М, 1984, Летохов В С, Лазерная фотоионизационная спектроскопия, М, 1987 *В С Летохов*

МНОГОЦЕНТРО́ВАЯ СВЯЗЬ, см. *Химическая связь.*

МОВЕ́ИН (от франц mauve – мальва; по сходству окраски), красновато-фиолетовый диазиновый краситель; сложная смесь близких по цвету изомеров и гомологов, один из к-рых отвечает ф-ле I. Получается окислением техн. смеси анилина и изомерных толуидинов действием $K_2Cr_2O_7$. Выпускался в виде сернокислой соли под разл. торговыми назв., напр. розолин, анилиновый фиолетовый. Применялся для крашения шелка и шерсти в яркий красно-фиолетовый цвет. Окраски недостаточно светопрочны. Полностью утратил практич. значение еще в 19 в. после появления более прочных и доступных красителей.

М. – первый пром. синтетич. краситель, положивший начало развитию анилинокрасочной пром-сти. Открыт англ. химиком У. Перкиным в 1865.



I

Лит Венкатараман К, Химия синтетических красителей, пер с англ, т 2, Л, 1957 *С И Попов*

МОДАКРИ́ЛОВЫЕ ВОЛО́КНА (верел, канекалон, теклан, нитрон М и др.), волокна из сополимеров акрилонитрила с винилхлоридом (40–60%) или винилиденхлоридом (20–50%), а иногда с добавкой третьего сомономера, напр. винилсульфоната Na (1–2%), для придания большего сродства с красителями. Сополимеры обычно синтезируют эмульсионной или суспензионной сополимеризацией, а при большом содержании акрилонитрила – также сополимеризацией в р-ре.

М. в. из сополимеров с относительно небольшим содержанием акрилонитрила формируют из ацетоновых р-ров по сухому или мокрому способу. Сухое формование в осн. аналогично получению *ацетатных волокон*. После формования М. в. вытягивают в 4–6 раз, обрабатывают антистатиком; нити подвергают крутке, волокна гофрируют. Осадит. ванна при формовании по мокрому способу – 10–20%-ные водные р-ры ацетона. Свежесформованное волокно вытягивают, отмывают от ацетона, сушат, обрабатывают антистатиком, гофрируют. Часть М. в. подвергают термообработке (нагреву до заданной усадки). Крашение осуществляют в массе.

М. в из сополимеров, содержащих большое кол-во акрилонитрила, получают аналогично *полиакрилонитрильным волокнам*. Обычно в последнем случае М. в. дают фирменное назв. полиакрилонитрильного волокна с к.-л. индексом, напр. орлон ФРЛ, куртель ФР, или с указанием на пониж. горючесть волокна.

Производят М. в. в резаном виде и в виде жгута с линейной плотн. 0,2–2,5 текс двух типов: высоко- и малоусадочные с усадкой в кипящей воде соотв. 15–25 и 5–10% (высокоусадочные М. в. на воздухе при 130–150 °С усаживаются до 50%), прочностью 18–25 и 15–22 сН/текс; отиосит. удлинение обоих типов волокон 30–50%. М. в. атмосферо- и плесенестойки, гидрофобны, сильно электризуются. Устойчивы к действию к-т и щелочей средних концентраций, неустойчивы к трихлорэтилену (чистку изделий производят бензином). Самозатухают (кислородный индекс до 27%).

Применяют М. в. в осн. для произ-ва искусств. мехов, имитирующих мех диких зверей (с остью и подпушком), плюша, ворсовых, мебельных и драпировочных тканей, ковров, игрушек, тканей для детской одежды.

Объем мирового произ-ва без СССР ~ 100 тыс. т/год. Впервые пром. произ-во освоено в США в 1938.

Лит Карбоценные синтетические волокна, под ред К Е Перепелкина, М, 1973, Циперман В Л, Нестерова Л П, Полиакрилонитрильные волокна, М, 1984 (Обзорная информация НИИТЭХИМ сер Синтетич волокна), Moncrieff R W, Man-Made Fibres, 6 ed, N Y, 1975 *В Д Фихман*

МОДЕЛИ́РОВАНИЕ в химической технологии, метод исследования химико-технол. процессов или систем путем построения и изучения их моделей, к-рые отличаются от объектов М масштабами или физ. природой происходящих в них явлений, но достаточно точно (адекватно) отображающих представляющие интерес св-ва этих объектов. М. используют для решения разл. задач, важнейшие из к-рых:

1) исследование новых процессов; 2) проектирование произ-в; 3) оптимизация отдельных аппаратов и технол. схем; 4) выявление резервов мощности и отыскание наиб. эффективных путей модернизации действующих произ-в; 5) оптим. планирование произ-в; 6) разработка автоматизир. систем управления проектируемыми произ-вами; 7) построение *автоматизированных систем научных исследований*.

М. основано на св-ве подобия разных объектов, к-рое м. б. физическим и математическим. Процессы в физически подобных объектах имеют физ. природу. В математически подобных объектах процессы описываются одинаковыми ур-ниями.

Физическое М. Метод сводится обычно к изучению моделей, к-рые отличаются от объекта М. масштабами (напр., лаб. и пром. реакторы). В основе физического М. лежат *подобия теория* и анализ размерностей.

Необходимым условием физического М. является равенство в объекте и его модели т. наз. критериев подобия, представляющих собой определенные безразмерные комбинации разл. физ. величин, оказывающих влияние на параметры объекта и модели. На практике обеспечить указанное условие в случае равенства неск. критериев подобия чрезвычайно трудно, если только не делать модель тождественной объекту М. Поэтому используется приближенное физическое М., при к-ром второстепенные процессы, происходящие в объекте, либо не моделируются совсем, либо моделируются приближенно. Напр., массообменная тарельчатая колонна моделируется насадочной лаб. колонкой; при этом подобие гидродинамич. обстановки в объекте и модели игнорируется, а моделируется лишь разделит. способность аппарата, определяемая термодинамич. закономерностями межфазного равновесия.

Достоинства физического М.: возможность изучения объектов с меньшими затратами (сырья, энергии, времени); возможность исследования объектов, в к-рых физ.-хим. сущность процессов мало изучена; возможность проведения на модели измерений, слишком сложных на объекте М.

Недостатки метода: возможность проявления собств. св-в модели вследствие несоответствия критериев подобия объекта и модели (напр., разл. условия перемешивания); необходимость применения аналогичных контрольно-измерит. приборов на модели и объекте; относит. сложность построения физ. модели, обычно представляющей собой значительно уменьшенную копию объекта; трудность достоверной экстраполяции результатов на др. масштабы из-за полного отсутствия надежных критериев достоверности масштабного перехода. Несмотря на перечисл. недостатки, физическое М. часто служит единств. ср-вом исследования химико-технол. процессов (особенно мало изученных). При этом оно во мн. случаях предшествует математическому М., являясь источником эксперим. данных для построения и проверки мат. моделей.

Математическое М. Метод сводит исследование св-в объекта к изучению св-в мат. модели, представляющей собой систему мат. ур-ний (т. наз. мат. описание), к-рая отражает поведение объекта М. (см. *Кибернетика*). Мат. модель дает возможность прогнозировать это поведение при изменяющихся условиях функционирования объекта М. В данном случае аналогом эксперимента на модели при физическом М. служит вычислит. эксперимент, к-рый проводится, как правило, на ЭВМ.

В зависимости от целей и исходной информации об объекте М. и условиях его функционирования применяют различные по форме и структуре мат. описания модели. К числу наиб. распространенных типов моделей относят стохастические, статистические и детерминированные.

Стохастические модели. Строятся на основе вероятностных представлений о процессах в объекте М. и позволяют прогнозировать его поведение путем вычисления ф-ций распределения вероятностей для переменных, характеризующих исследуемые св-ва (при заданных ф-циях распределения вероятностей входных и возмущающих переменных).

Важнейшая область применения стохастич. моделей – М. больших систем (крупных агрегатов, химико-технол. процессов, произ-в, предприятий и др.). При этом указанные модели используют для анализа функционирования объектов в условиях случайных возмущений, для решения сложных задач календарного планирования работы предприятия, исследования возможных последствий непредсказуемых аварийных отказов технол. оборудования, выявления наиб. эффективных схем резервирования для повышения надежности хим. произ-ва в целом и т. д.

Статистические модели. Строятся на основе эксперим. данных, полученных на действующем объекте (в условиях влияния на него случайных возмущений), и представляют собой системы соотношений, к-рые связывают значения выходных и входных переменных объекта. Вид этих соотношений обычно задается априорно, и определению подлежат лишь значения нек-рых параметров в принятых зависимостях. Наиб. распространена зависимость, задаваемая в форме полинома степени не более 2.

При определении параметров этих моделей необходимо использовать аппарат мат. статистики, поскольку на результаты экспериментов и измерений, как правило, накладываются случайные ошибки, а также действие неучтенных факторов.

В случае построения статистич. моделей на основе данных, к-рые найдены в т. наз. пассивном эксперименте (регистрация значений входных и выходных переменных осуществляется без к.-л. вмешательства в процесс), рассчитываемые параметры моделей оказываются, как правило, статистически зависимыми, т. е. коррелированными. Это значительно усложняет точную интерпретацию полученных результатов экспериментов и ограничивает прогнозирующие возможности модели. Более надежные данные м. б. получены, если допустимо планомерное варьирование входных переменных в желаемых пределах путем применения спец. решений, или планов (напр., т. наз. ортогональных, обеспечивающих статистич. независимость определяемых параметров моделей).

Этапы общей процедуры построения любой статистич. модели: 1) расчет их параметров, 2) проверка значимости найденных значений параметров, 3) проверка адекватности полученной модели объекту. Для проверки значимости параметров и адекватности модели обычно используют статистич. критерии проверки гипотез. Если к.-л. параметр модели при проверке оказывается незначимым, то его значение в ур-ниях модели полагают равным нулю, что приводит к соответствующему упрощению модели.

Адекватность мат. модели изучаемому объекту проверяется путем сравнения эксперим. данных, полученных на объекте, и результатов М. с привлечением методов статистич. проверки гипотез. В качестве критериев адекватности чаще всего используют квадратичные выражения, характеризующие отклонения опытных данных от расчетных.

Численное значение критерия адекватности само по себе, однако, еще не дает возможности сделать к.-л. заключение об адекватности модели и должно быть обязательно соотнесено со всеми статистич. оценками измерений на объекте М. Если в результате проверки адекватности модель оказывается неадекватной, это означает, что к.-л. существ. входные переменные оказались не включенными в модель или точность эксперим. данных недостаточна для установления искомой зависимости.

Достоинства статистич. моделей: возможность применения к объектам с неизвестными механизмами происходящих в них процессов, а также в случае больших систем, детальное описание к-рых вызывает серьезные мат. трудности. Недостатки: сложность обобщения получаемых результатов даже при изучении однотипных объектов, невозможность обоснованной экстраполяции св-в модели за пределы измеренной области изменения входных переменных, трудность построения таких моделей для нестационарных объектов с большим временным запаздыванием р-ции на входные возмущения.

Важнейшие области применения статистич. моделей – планирование оптим. условий экспериментов и описание функционирования отдельных аппаратов или участков произ-ва для решения сложных задач управления и оптимизации.

Детерминированные модели. Строятся на основе математически выраженных закономерностей, описывающих физ.-хим. процессы в объекте М. Они позволяют однозначно находить значения переменных (к-рые характеризуют представляющие интерес св-ва объекта) для любой заданной совокупности значений входных переменных и конструктивных параметров объектов М. и являются основой для решения задач *масштабного перехода*. Для вычислит. экспериментов с детерминир. моделями реальных объектов, как правило, требуются ср-ва вычислит. техники; при этом особое внимание должно уделяться разработке эффективных алгоритмов решения системы ур-ний мат. описания.

Для большинства процессов хим. технологии характерно наличие взаимод. потоков в-в, в к-рых возможны также хим. превращения. Поэтому в основу мат. описания, как правило, кладутся ур-ния балансов масс и энергии в потоках, записанные с учетом их гидродинамич. структуры.

Ур-ния гидродинамики реальных потоков, как правило, чрезвычайно сложны и имеют очень сложные граничные условия (напр., ур-ния Навье – Стокса). Это приводит к необходимости использовать в мат. описании конкретных потоков упрощенные описания гидродинамики на основе идеализир. моделей – идеального смешения, идеального вытеснения и промежуточной, наз. диффузионной, к-рая в большинстве случаев более близка к реальным условиям.

В тех случаях, когда и диффузионная модель неудовлетворительна, приходится применять более сложные комбинир. модели, определяющие структуру потока как нек-рое сочетание указанных идеальных моделей. При наличии в процессе неск. потоков в-в, а также потоков, состоящих из неск. фаз (напр., газ – жидкость, жидкость – твердое и т. п.), для каждого потока и для каждой фазы обычно записываются свои ур-ния гидродинамики.

Ур-ния балансов масс и энергии, записанные с учетом принятых гидродинамич. моделей потоков, включают источники в-ва и энергии в потоках, интенсивность к-рых определяется конкретными физ.-хим. процессами, происходящими в объекте М. Поэтому в состав мат. описания входят также ур-ния для скоростей хим. р-ций, массо- и теплообмена и др.

Кроме того, мат. описание включает теоретич., полуэмпирич. или эмпирич. соотношения, характеризующие разл. зависимости, напр. теплоемкости от состава потока, коэф. массопередачи от скоростей потоков фаз и т. д.

При построении детерминир. модели важное значение имеет разумное сочетание требуемой сложности модели с допустимыми упрощениями. Слишком сложное мат. описание, учитывающее множество, возможно, второстепенных факторов и явлений, может оказаться неприемлемым из-за необходимости выполнения огромного объема вычислений при решении входящих в него ур-ний. Наоборот, слишком упрощенное мат. описание может привести к принципиально неправильным выводам о св-вах объекта М.

Алгоритм решения системы ур-ний мат. описания, реализующий возможность проведения вычислит. экспериментов с мат. моделью, существенно зависит от типа входящих в нее ур-ний. Последний, в свою очередь, определяется принятыми исходными допущениями и задачами вычислит. эксперимента. Принято различать стационарные и нестационарные модели, в к-рых параметры соотв. не изменяются и изменяются во времени. Кроме того, принято выделять модели с распределенными и сосредоточенными параметрами, соотв. изменяющимися и не изменяющимися в пространстве. Основу мат. описания стационарных моделей с сосредоточенными параметрами составляют системы, в к-рых отсутствуют дифференц. ур-ния, поскольку переменные модели не зависят от пространств. координат и времени. Обыкновенные дифференц. ур-ния используют в моделях для описания нестационарных режимов в объектах при допущении сосредоточенности параметров или для описания стационарных режимов в объектах с параметрами, распределенными только по одной координате. Это отвечает зависимости переменных модели от одной пространств. координаты либо от времени.

Для мат. описания разл. нестационарных режимов объектов М., характеризующихся распределенными параметрами, а также стационарных режимов в случае распределенности более чем по одной координате, как правило, применяют дифференц. ур-ния в частных производных. В последних искомые переменные являются ф-циями неск. независимых перемениых, что и определяет возможность применения этих ур-ний для объектов рассматриваемого класса.

Методы прикладной математики позволяют решать широкий круг задач вычислит. эксперимента. С помощью этих методов для любой задачи составляют алгоритм ее решения – набор инструкций, определяющих последовательность операций, к-рые позволяют из исходных данных получить искомый результат. При построении конкретного алгоритма, как правило, используют специфич. особенности решаемой задачи для создания эффективных (обычно итерационных) схем решения, в к-рых общие методы применяют для решения подзадач отдельных этапов общего алгоритма. Пример – при построении достаточно полной детерминир. мат. модели тарельчатой колонны для ректификации многокомпонентной смеси используют мат. описание, в к-рое включают ур-ния материальных балансов компонентов смеси для всех тарелок колонны, кипятильника и конденсатора; ур-ния тепловых балансов для тех же элементов; ур-ния, определяющие разделит. способность тарелок; описание условий парожидкостного равновесия; соотношения для расчета энтальпий потоков жидкости и пара.

В общем случае решение полной системы ур-ний мат. описания сводится к решению системы нелинейных ур-ний высокого порядка относительно неизвестных значений переменных, напр. концентраций компонентов, т-р, потоков пара и жидкости на каждой тарелке и т. п. Выбор алгоритма решения задачи в значит. степени обусловливает объем памяти ЭВМ, необходимый для реализации алгоритма. Так, для случая ректификации смеси 5 компонентов в колонне с 50 тарелками необходимо размещать в памяти ЭВМ более 500 тыс. чисел, что и определяет класс машины, к-рую можно использовать для решения этой задачи. Вместе с тем, для рассматриваемой системы ур-ний мат. описания можно предложить достаточно эффективные алгоритмы, сводящие решение этой нелинейной системы к спец. итерационной процедуре. Необходимый объем памяти ЭВМ при этом значительно сокращается и для приведенного примера не превышает 800 чисел.

Идентификация моделей. При неудовлетворит. адекватности априорно построенной мат. модели решается задача ее идентификации, т. е. уточнения заданных приближенно значений параметров и, возможно, вида нек-рых зависимостей, включенных в состав мат. описания. Методы идентификации мат. моделей отличаются большим разнообразием, и выбор самого подходящего из них в каждом конкретном случае существ. образом определяется объектом М., а также имеющимися в распоряжении исследователя ресурсами. При этом учитывают возможность постановки не реализуемых по разным причинам на самом объекте исследования спец. экспериментов на физ. моделях; возможность использования для коррекции результатов опытов, полученных на объекте М. при проверке адекватности модели и т. п. Задача идентификации модели обычно сводится к задаче минимизации критерия адекватности объекту путем подбора подходящих значений уточняемых параметров и вида вызывающих сомнение зависимостей. При этом решение задачи минимизации принятого критерия адекватности, рассматриваемого как ф-ция параметров мат. модели, как правило, представляет собой достаточно трудную вычислит. проблему. Последняя осложнена специфич. «овражным»

характером минимизируемой ф-ции и, следовательно, большим объемом необходимых вычислений (см. *Оптимизация*).

Важнейшие области применения детерминир. моделей – М. и оптимизация действующих аппаратов и произ-в, проектирование новых произ-в и предприятий, разработка систем автоматизир. управления аппаратами и произ-вами, автоматизация научного эксперимента. При М. и оптимизации действующих произ-в и предприятий обычно прежде всего решается задача построения в достаточной мере адекватной мат. модели объекта исследования. С этой целью максимально используются эксперим. данные, получаемые на действующих установках при их нормальной эксплуатации, особенно при отклонениях от регламентного технол. режима. Идентификация мат. моделей, как правило, ведется путем минимизации соответствующего критерия адекватности. Послед. выработка оптим. решений для моделируемого процесса производится с использованием методов оптимизации. Применение детерминир. мат. моделей при проектировании новых произ-в наиб. эффективно при наличии в достаточной мере адекватных моделей входящих в него процессов. При этом формально математически задача проектирования эквивалентна задаче идентификации мат. модели минимизацией критерия адекватности с тем отличием, что уточняются конструктивные и режимные параметры установок для достижения миним. отклонений от заданных проектных показателей. Если адекватные мат. модели проектируемых установок отсутствуют, то для их получения необходимы соответствующие экспериментальные исследования.

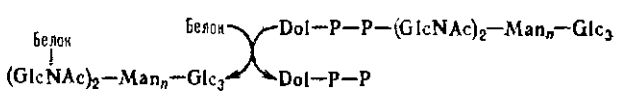
Разработка систем автоматизир. управления (САУ), как и проектирование, требует адекватных мат. моделей (не обязательно детерминированных). Обычно рассматриваются два аспекта этой задачи – синтез структуры САУ и определение параметров ее настройки в зависимости от условий работы. При использовании в составе САУ ср-в вычислит. техники для выработки стратегии управления часто применяют мат. модели технол. установок. Для повышения точности САУ используют т. наз. адаптивные модели, параметры к-рых подстраиваются по заданной оценке адекватности при эксплуатации системы. В задачах автоматизации эксперимента физ. и мат. модели, по существу, объединяются в одной опытной установке, целевое назначение к-рой – получение достаточно адекватной мат. модели исследуемого процесса с миним. затратами сырья, энергии и времени.

Лит. см. при статьях *Кибернетика, Оптимизация, Управление.*

А. И. Бояршинов.

МОДИФИКА́ЦИЯ БЕЛКО́В (от позднелат. modificatio – изменение) биогенная, происходит после завершения *трансляции* матричной рибонуклеиновой к-ты, или мРНК, (синтез белка на мРНК-матрице) или до ее завершения. В первом случае М. б. наз. посттрансляционной, во втором – котрансляционной. Осуществляется благодаря р-циям разл. функц. групп аминокислотных остатков, а также пептидных связей и обусловливает конечную форму белковой молекулы, ее физиол. активность, стабильность, перемещения внутри клетки.

Внеклеточные (секретируемые) белки, а также мн. белки цитоплазматич. мембраны и разл. внутриклеточных компартментов (обособленных участков клетки) подвергаются гликозилированию, в результате к-рого образуются *гликопротеины*. Наиб. сложно организованы маннозосодержащие цепи, присоединенные к полипептидам N-гликозидной связью. Начальная стадия формирования таких цепей протекает котрансляционно по схеме:



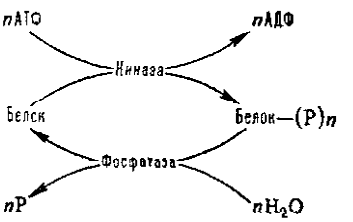
Dol – долихол (полипренол),
Dol—P—P – долихолпирофосфат, Glc – глюкоза,
GlcNAc – N-ацетил-D-глюкозамин, Man – маноза

Послед. стадии осуществляются посттрансляционно с участием неск. ферментов, локализованных в разных субклеточных компартментах. Так, для G-белка вируса везикулярного стоматита, гликозидные цепи к-рого построены из 15 углеводных остатков, установлена такая последовательность событий. Сначала в эндоплазматич. ретикулуме происходит в две стадии отделение терминальных остатков глюкозы с участием двух разных глюкозидаз. Затем маннозидазы (I и II) удаляют 6 остатков маннозы, а N-ацетил-D-глюкозаминтрансфераза осуществляет присоединение трех остатков GlcNAc к остаткам маннозы гликопротеина. Наконец, в комплексе Гольджи с этими остатками связываются с участием соответствующих трансфераз остатки фукозы, галактозы и сиаловой к-ты. Моносахаридные остатки могут подвергаться фосфорилированию, сульфированию и др. модификациям.

Гликозилированию секретируемых белков предшествует протеолитич. процессинг – отделение от N-конца полипептидной цепи «сигнальной» последовательности аминокислот. В эукариотич. клетках (клетки всех организмов, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) этот процесс осуществляется котрансляционно, в прокариотич. клетках (клетки бактерий и синезеленых водорослей) он может протекать посттрансляционно. Наиб. распространенные сигнальные последовательности включают 23 аминокислотных остатка. Характерные особенности этих последовательностей – наличие на конце короткого положительно заряженного участка, за к-рым следует гидрофобный участок, содержащий от 7 до 14 аминокислотных остатков. Сигнальные последовательности завершаются консервативным по длине (5–7 остатков) гидрофильным участком, на С-конце к-рого чаще всего находятся остатки аланина, глицина, серина, треонина, цистеина или глутамина.

Почти все функцион. классы внеклеточных белков (ферменты, гормоны, иммуноглобулины и др.) содержат дисульфидные связи. Они образуются из групп SH цистеина в ходе многостадийного процесса с участием фермента дисульфидизомеразы. На его ранних стадиях появляется значит. кол-во «неправильных» дисульфидных мостиков, к-рые ликвидируются в результате тиол-дисульфидного обмена, в к-ром, по-видимому, участвует цистамин ($H_2NCH_2CH_2S$)$_2$. Предполагают, что такой «перебор» связей происходит до тех пор, пока не возникает наиб. стабильная третичная структура, в к-рой дисульфидные мостики «захоронены» и вследствие этого недоступны реагентам.

К наиб. распространенным модификациям внутриклеточных белков относятся фосфорилирование и дефосфорилирование по группе OH остатков серина, тирозина и треонина, к-рые осуществляются с участием ферментов протеинкиназ и фосфатаз по схеме:



АТФ – аденозинтрифосфат, АДФ – аденозиндифосфат, P – фосфорная к-та или ее остаток

Фосфорилирование сопровождается активацией или инактивацией ферментов, напр. гликозилтрансфераз, а также изменением физ.-хим. св-в неферментных белков. Обратимое фосфорилирование белков контролирует, напр., такие важные процессы, как транскрипция и трансляция, метаболизм липидов, глюконеогенез, мышечное сокращение.

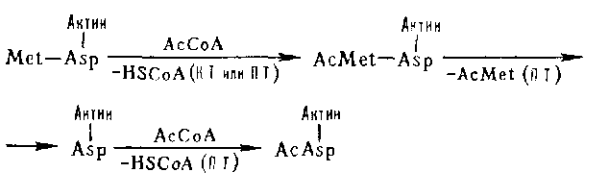
Белки митохондрий и хлоропластов, кодируемые ядерными ДНК, имеют на N-конце избыточные аминокислотные последовательности, к-рые избирательно направляют поли-

пептидные цепи в определенные компартменты органелл, после чего отщепляются в результате протеолиза с участием специфич эндопептидаз Избыточные последовательности предшественников митохондриальных белков существенно различаются по кол-ву аминокислотных остатков, их может быть от 22 до 80 Короткие последовательности характеризуются высоким (20–25%) содержанием положительно заряженных аминокислотных остатков, равномерно расположенных по полипептидной цепи Длинные последовательности включают дополнительно участок, состоящий из гидрофобных аминокислот, к-рый «заякоревает» предшественник в липидном бислое митохондриальных мембран

Известны предшественники для ряда гормонов (напр для гастрина, глюкагона и инсулина), к-рые переходят в активную форму посредством расщепления полипептидной цепи в участках, содержащих два последовательно расположенных остатка основных аминокислот (аргинин и лизин) Расщепление осуществляется с участием специфич эндопептидазы, действующей в ансамбле со вторым ферментом, имеющим карбоксипептидазную активность Последний удаляет остатки концевых основных аминокислот, завершая превращ пептида в активный гормон К белкам, подвергающимся протеолитич активации, относятся также протеиназы (пепсин, трипсин, химотрипсин), альбумины, проколлаген, белки системы свертывания крови и др В нек-рых случаях неактивные формы ферментов (зимогены) необходимы для временной «консервации» ферментов Так, зимогены трипсина и химотрипсина (соотв трипсиноген и химотрипсиноген) синтезируются в поджелудочной железе, секретируются в тонкий кишечник и только там под действием специфич ферментов превращ в активную форму

Широкий круг белков (гистоны, миозин, актин, рибосомальные белки и др) метилируются посттрансляционно по остаткам лизина аргинина и гистидина (N-метилирование), а также по остаткам глутаминовой и аспарагиновой к-т (О-метилирование) В качестве метилирующего агента обычно выступает S *аденозилметионин*

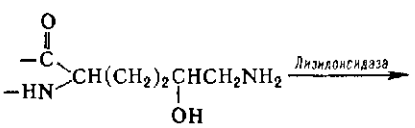
В нек-рых эукариотич клетках более половины р римых белков ацетилированы по N концу Этот процесс может осуществляться ко и посттрансляционно (на схеме обозначено соотв К Т и П Т), напр

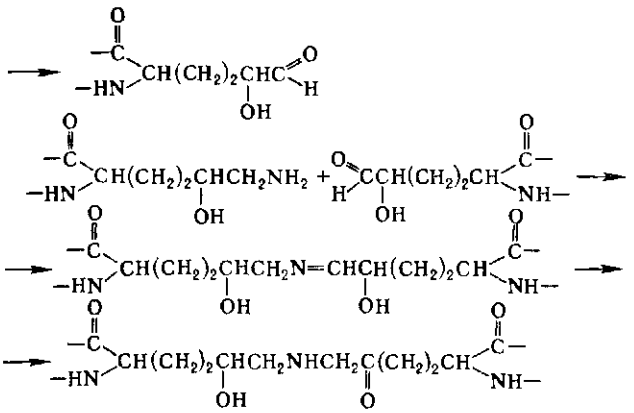


HSCoA – кофермент А, AcCoA – ацетилкофермент А, Met – метионин Asp – аспарагиновая к-та

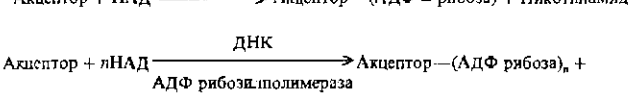
Для пептидов, содержащих от 3 до 64 аминокислотных остатков и секретируемых в разл органы (гастрин, секретин, холецистокинин и др), обнаружено посттрансляц амидирование остатка С концевой аминокислоты (за исключением концевых остатков аргинина и аспарагина)

Нек рые типы модификаций характерны для отдельных белков или небольших групп белков В частности, в коллагене и неск др белках со сходными аминокислотными последовательностями обнаружены 4- и 3-гидроксипролин, а также 5-гидроксилизин Гидроксилирование остатков пролина и лизина протекает котрансляционно и имеет важное значение для формирования уникальной структуры ко лагена Гидроксилизин участвует в образовании ковалентных сшивок между полипептидными цепями коллагена по схеме





Ядерные белки (гистоны, негистоновые белки) подвергаются аденозиндифосфатрибозилированию и полиаденозиндифосфатрибозилированию, в ходе к-рого аденозиндифосфатрибозильные остатки переносятся от кофермента никотинамидадениндинуклеотида (НАД) к акцепторным белкам



Эти две р-ции различны во мн аспектах В частности, полиаденозиндифосфатрибозилирование протекает в присут ДНК Большинство аденозиндифосфатрибозильных групп присоединяется к белкам посредством эфирной связи, образованной группой ОН в положении 5 остатка рибозы и группой СООН С-концевой аминокислоты или глутаминовой к-ты, находящейся внутри полипептидной цепи

Большое значение имеет карбоксилирование остатков глутаминовой к-ты с образованием γ-карбоксиглутаминовой к-ты в предшественнике протромбина Эта р-ция катализируется витамин К-зависимой карбоксилазой, локализованной в мембранах эндоплазматич ретикулума Аналогичная р ция протекает при созревании нек-рых др факторов свертывания крови

Лит Основы биохимии пер с англ т 1 М 1981 с 277 80 Общая органическая химия пер с англ т 10 М 1986 с 543 70 The enzymology of post translational modification of proteins v 1 L N Y 1980 The biochemistry of glycoproteins and proteoglycans N Y L 1980 Cell biology A comprehensive treatise v 4 Translation and the behavior of proteins N Y 1980 Methods in enzymology v 106 N Y 1984 Hurt E C Loon A P G M van «Trends in Biochem Sci 1986 v 11 № 5 p 204 07 *В Н Лузиков*

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ, целенаправленное изменение св в древесины В результате модифицирования (М) мех прочность древесины повышается не менее чем в 3 раза, водостойкость – в 2–3 раза, хим стойкость – в 3 4 раза Благодаря этому в переработку м б вовлечена не только деловая древесина, но и древесина низкого качества, особенно мягких лиственных пород Модифицированию подвергают обычно заготовки (доски, брусья, пластины, ролики, втулки кольца и др), высушенные до влажности 8 25% Модифицир древесину применяют для изготовления паркета, деталей мебели, музыкальных инструментов, литейных моделей, ткацких станков и шпулек, элементов наголовников, используемых при забивке свай как заменитель черных и цветных металлов в деталях машин, эксплуатируемых в узлах трения, и др

Термомеханическое М заключается в уплотнении древесины нагретой сухим или влажным способом до 90 °С Уплотнение осуществляют прессованием при давлении до 50 МПа в одном или одновременно в двух направлениях либо контурным прессованием (напр продавливанием через конус), а также методом прокатки Затем заготовки подвергают термообработке в камерах при 100–200 °С для

снижения влажности и стабилизации их размеров. Продолжительность цикла обработки брусков толщиной 50–60 мм в прессе составляет 3,5–4 ч; уплотнение заготовок м. б. до 50%.

При химико-механическом М. уплотняют древесину, пластифицированную к.-л. хим. в-вом, напр. аммиаком (этот материал наз. лигнамон) или мочевиной (дестам). Лигнамон получают обработкой заготовки газообразным NH_3 в течение 2 сут в автоклаве с послед. уплотнением в прессе при 135–145 °С и 2–3 МПа (1,5 мин на 1 мм толщины готового материала), охлаждением до 30–50 °С (0,5 мин на 1 мм толщины) и выдержкой в помещении в течение 5–10 сут. При получении дестама заготовку обрабатывают 30%-ным р-ром мочевины в горячей и холодной ваннах (соотв. в течение 2 и 10–12 ч), сушат в камере при 90–120 °С до влажности 15–20%, уплотняют в прессформе при давлении до 20 МПа и выдерживают 7 ч при 170 °С. Уплотнение заготовок достигает 55%.

Термохимическое М. включает пропитку заготовки (напр., фенолоспиртами, полиэфирными смолами, метилметакрилатом), ее сушку и отверждение пропиточного состава. В случае применения фенолоспиртов заготовку пропитывают в автоклаве сначала при разрежении ок. 90 кПа, затем при давлении 0,8–0,9 МПа. После удаления избытка пропиточного состава (иногда с применением дополнит. вакуумирования) материал выдерживают 10–12 ч на открытой площадке при 18–23 °С, в сушильной камере при 70–120 °С (заготовку толщиной 30–40 мм – в течение 9 ч), охлаждают и снова выдерживают при 18–23 °С. Средняя продолжительность цикла модифицирования заготовки из березовой древесины составляет 2–3 сут.

Химическое М. предусматривает обработку древесины реагентами, повышающими ее водо- и биостойкость, напр. аммиаком, уксусным ангидридом. При обработке аммиаком древесина темнеет, благодаря чему улучшаются и ее декоративные св-ва. Ацетилированию подвергают древесину, вакуумированную в течение 2–4 ч до остаточного давления 49–98 Па. После подачи жидкого уксусного ангидрида т-ру повышают до 125–130 °С и обрабатывают заготовку 30 ч при 0,7 МПа. Остаток ангидрида удаляют сушкой заготовки при 90–100 °С и 98–490 Па.

При радиационно-химическом М. заготовку с влажностью 8–12%, герметизированную в металлич. контейнере, вакуумируют ~30 мин до остаточного давления 2 кПа, затем пропитывают в течение неск. часов мономером (напр., метилметакрилатом) или олигомером, полимеризующимися под действием ионизирующего излучения. После удаления избытка пропиточного состава, контейнер с заготовкой заполняют инертным газом (обычно N_2) и помещают в камеру, в к-рой заготовку облучают для осуществления полимеризации мономера.

Лит.: Винник Н. И., Модифицированная древесина, М., 1980; Шамаев В. А., Модификация лиственной древесины, М., 1980 (ВНИПИЭИлеспром); Холькин Ю. И., Модифицирование древесины, М., 1981 (ВНИПИЭИлеспром); Шутов Г. М., Модифицирование древесины термохимическим способом, Минск, 1982 (БелНИИНТИ). *Е. Д. Мерсов.*

МОДИФИЦИ́РОВАНИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, направленное изменение физ.-хим. и (или) хим. св-в полимеров. Различают М. п.: 1) структурное – модифицирование физ.-мех. св-в без изменения хим. состава полимера и его мол. массы, т. е. изменение надмолекулярной структуры полимера; 2) осуществляемое введением в полимер способных взаимод. с ним в-в, в т. ч. и высокомолекулярных (см. *Пластификация полимеров, Стабилизация полимеров, Наполненные полимеры*); 3) химическое – воздействие на полимер хим. или физ. агентов, сопровождающееся изменением хим. состава полимера и (или) его мол. массы, а также введение на стадии синтеза небольшого кол-ва в-ва, вступающего с осн. мономером в сополимеризацию или сополиконденсацию. Указанная классификация в значит. степени условна, т. к. многие типы М. п. взаимосвязаны, напр. химическое М. п. часто приводит к существ. изменениям структуры полимера.

Структурное М. п. обычно осуществляют в процессе переработки полимеров регулированием параметров формирования изделия, напр. т-ры и времени процесса, режимов нагревания и охлаждения при переработке из расплава или природы р-рителя и условий его удаления при переработке из р-ра, а также введением в полимер небольшого кол-ва в-в, воздействующих на кинетику образования полимерного тела и (или) морфологию полимера. В основе структурного М. п. лежит многообразие сосуществующих в полимере структурных форм и взаимосвязь их морфологии с условиями формирования полимерного тела. Так, при кристаллизации полимеров из разб. р-ров образуются отдельные пластины – монокристаллы. Повышая скорость испарения р-рителя, можно получать вместо пластинчатых фибриллярные кристаллы с преимуществ. ростом одной из граней. Увеличение концентрации р-ра или скорости кристаллизации приводит к образованию более сложных структур. Весьма эффективным способом регулирования структуры кристаллич. полимеров, а следовательно их физ.-мех. св-в, является введение в расплав или р-р искусств. зародышеобразователей – высокодисперсных, нерастворимых в полимере в-в, инициирующих появление собств. зародышей. При соответствующем подборе искусств. зародышеобразователи могут одновременно выполнять роль стабилизатора полимера (напр., антиозонанта, антиоксиданта, антипирена), а также способствовать восстановлению структуры полимера в процессе его повторной переработки.

Один из методов структурного М. п. – ориентация полимеров (см. *Ориентированное состояние полимеров*), к-рая достигается путем растяжения полимерного тела. В результате ориентации аморфных полимеров возникает структурная анизотропия, к-рая на макроскопич. уровне проявляется в анизотропии физ.-мех. св-в, в частности в повышении прочности и модуля упругости в направлении оси ориентации.

Влияние условий переработки на физ.-мех. св-ва полимеров особенно проявляется у привитых сополимеров, составляющие компоненты к-рых резко различаются по хим. строению.

К методам структурного М. п. может быть отнесено вспенивание полимеров с образованием пенопластов, а также пористых пленок, используемых как разделительные мембраны.

Химическое М. п. включает: 1) р-ции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации макромолекул, – *полимераналогичные превращения* и внутримол. р-ции; 2) р-ции, приводящие к увеличению степени полимеризации; 3) р-ции, в процессе к-рых степень полимеризации уменьшается (см. *Деструкция полимеров*).

Внутримол. р-ции протекают с участием функц. групп или атомов, принадлежащих одной и той же макромолекуле. Часто в результате таких р-ций образуются достаточно термостойкие полимеры с системой сопряженных двойных связей (напр., при дегидрохлорировании ПВХ или дегидратации поливинилового спирта) или полимеры с внутримол. циклами (напр., при циклизации полиакрилонитрила или полиамидокислот с образованием полиимидов). Специфич. особенности внутримол. р-ций – автокаталитич. характер при образовании полисопряженных систем, а также невозможность достижения 100%-ной конверсии, когда р-ция протекает по закону случая.

К р-циям, приводящим к увеличению степени полимеризации, относятся р-ции между макромолекулами, а также р-ции получения привитых и блоксополимеров. Первые протекают непосредственно между двумя или неск. макромолекулами или при участии низкомол. реагента. К р-циям такого типа относятся *вулканизация* каучуков, *отверждение* пластмасс, образование интерполимерных комплексов (продуктов взаимод. противоположно заряженных полимеров, напр. поликислоты с полиосновением) и т. п. В этих р-циях проявляется одна из существ. особенностей высокомол. в-в – высокая чувствительность нек-рых их св-в, в первую очередь р-римости и текучести, к воздействию относительно малых кол-в реагента, образующего хим. связи между макромолекулами.

Введение в состав макромолекул на стадии их синтеза небольшого кол-ва звеньев др. хим. природы может привести к существ. изменениям св-в полимерного материала. В качестве модифицирующих агентов используют мономеры, содержащие пероксидную или гидропероксидную группу, ненасыщ. производные красителей, стабилизаторов, физиологически активных в-в и т. п. При использовании этого метода М. п. удается в одну стадию получать полимерные материалы, в к-рых все компоненты, в т. ч. и плохо совместимые с полимером, связаны с его макромолекулами прочными ковалентными связями. Это предотвращает выделение («выпотевание») компонентов на пов-сть полимеров при их переработке и эксплуатации.

Методы химического М. п. нашли широкое применение для создания нового поколения лек. препаратов. Химически связанные с водорастворимым полимером лек. в-ва имеют повыш. время функционирования в живом организме, обусловленное увеличением их мол. массы (пролонгир. формы лек. препаратов), а также обладают повыш. устойчивостью к действию разл. денатурирующих агентов. Присоединением к макромолекуле одновременно с лек. в-вом молекулы-вектора, обладающей повыш. сродством к определенному органу живого организма, синтезируют лек. препараты направленного действия.

Применение методов хим. М. п. к иммобилизации биол. катализаторов привело к возникновению новой области биотехнологии, в основе к-рой лежит применение в пром. масштабе иммобилизованных ферментов и др. биологически активных в-в.

Химическое М. п. включает также обработку пов-сти готового полимерного изделия для придания ей требуемых св-в при сохранении всего комплекса физ.-мех. св-в исходного полимерного материала. В качестве модифицирующих агентов используют, напр., хим. в-ва, в т. ч. и биологически активные, или ненасыщ. мономеры, прививаемые на полимерную пов-сть хим., плазмохим. или радиац. способом. Именно таким образом удается придать полимерным пов-стям повыш. гидрофильность или гидрофобность, способность к окрашиванию, устойчивость к атмосферным воздействиям, антистатич. и ряд др. св-в, определяющих возможность применения изделий в специфич. областях. Напр., модификация полимерной пов-сти антикоагулянтами крови резко повышает совместимость полимеров с кровью, что необходимо при имплантации изделий в живой организм. Модификацией волокон и тканей нек-рыми биологически активными в-вами получают антимикробные или гемостатич. материалы. Поверхностное М. п. применяют также для повышения совместимости разл. полимерных материалов. Так, при создании композиц. материалов составляющие их полимеры обрабатывают в-вами, совместимыми с этими полимерами. Такие в-ва, напр. в шинах, являясь мостиком между высокомодульным кордом и низкомодульной резиной, могут выполнять активную роль, принимая на себя часть напряжений, возникающих в работающей системе.

Лит. Химические реакции полимеров, пер. с англ., под ред. Е. Феттеса, т. 1–2, М., 1967; Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В., Макромолекулярные реакции, М., 1977; Картин В. А., Структура и механические свойства полимеров. Избр. труды, М., 1979; Синтез и химические превращения полимеров, в. 1–3, Л., 1977–86. *Л. И. Валуев.*

МОЛЕ́КУЛА (новолат. molecula, уменьшит. от лат. moles – масса), микрочастица, образованная из двух или большего числа атомов и способная к самостоят. существованию. Имеет постоянный состав (качеств. и количеств.) входящих в нее атомных ядер и фиксир. число электронов и обладает совокупностью св-в, позволяющих отличать одну М. от других, в т. ч. от М. того же состава. М. как система, состоящая из взаимодействующих электронов и ядер, может находиться в разл. состояниях и переходить из одного состояния в другое вынужденно (под влиянием внеш. воздействий) или самопроизвольно. Для всех М. данного вида характерна нек-рая совокупность состояний, к-рая может служить для идентификации М. Как самостоят. образование М. обладает в каждом состоянии определенным набором физ. св-в, эти св-ва в той или иной степени сохраняются при переходе от М. к состоящему из них в-ву и определяют св-ва этого в-ва. При хим. превращениях М. одного в-ва обмениваются атомами с М. др. в-ва, распадаются на М. с меньшим числом атомов, а также вступают в хим. р-ции др. типов. Поэтому химия изучает в-ва и их превращения в неразрывной связи со строением и состоянием М.

Обычно М. наз. электрически нейтральную частицу; если М. несет электрич. заряд (положит. или отрицат.), то говорят о мол. ионах (катионах или анионах соотв.). В в-ве положит. ионы всегда сосуществуют вместе с отрицательными. М., находящиеся в состояниях с *мультиплетностью*, отличной от единицы (как правило, в дублетных состояниях), наз. радикалами. Своб. радикалы в обычных условиях, как правило, не могут существовать длит. время. Известны, однако, своб. радикалы сравнительно сложного строения, к-рые являются достаточно стабильными и могут существовать при обычных условиях (см. *Радикалы свободные*).

По числу входящих в М. атомных ядер различают М. двухатомные, трехатомные и т. д. Если число атомов в М. превосходит сотни и тысячи, М. наз. *макромолекулой*. Сумма масс всех атомов, входящих в состав М., рассматривается как *молекулярная масса* (см. также *Молекулярная масса полимера*, *Молекулярно-массовое распределение*). По величине мол. массы все в-ва условно делят на низко- и высокомолекулярные.

Классическая теория химического строения рассматривает М. как стабильную наименьшую (по массе и размерам) частицу в-ва, определяющую его основные св-ва. Эта частица образована из химически связанных друг с другом атомов (одинаковых или разных). Понятие атома в М. при этом не детализируется; он, вообще говоря, отличается от изолир. атома, так что говорят об эффективном атоме, поведение и св-ва к-рого различны в разных М.

Из всех возможных взаимод. атомов в М. выделяют главные взаимод., или *химические связи*, к-рые обеспечивают стабильное существование М. и сохранение ею своих основных характеристик в достаточно широкой области изменения внеш. условий. Все прочие (неглавные) взаимод. между атомами в М. не определяют ее существования как целого, хотя и влияют, подчас значительно, на те или иные св-ва. О неглавных взаимод. говорят как о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов, или *невалентном взаимодействии*. Энергетически главные взаимод. в данной М., как правило, более значительны, чем неглавные. Вопрос о том, является ли взаимод. выделенной пары атомов в М. главным или неглавным, решается на основании анализа многих физ. и физ.-хим. св-в в-ва, образованного из этих М.

На структурных формулах М. главные взаимод. обычно изображают черточками (валентными штрихами), соединяющими символы элементов рассматриваемой пары атомов. Если между парой атомов возможно проявление разл. главных взаимод., их соединяют одна, две черточки и т. д. (одинарные, двойные хим. связи). Иногда используют и более сложные обозначения, напр. пунктирные линии, окружности, полуокружности и т. п. (см. *Формула химическая*). Классич. теория допускает наличие главных взаимод. не только для пар атомов, но и для больших их совокупностей, напр. троек и четверок атомов. В этих случаях обычно вводится представление о трехцентровых и четырехцентровых хим. связях. Напр., в бороводородах (боранах) выделяют трехцентровые связи, осуществляемые с участием мостиковых атомов Н.

В структурных ф-лах М. символы хим. связей должны образовывать неразрывную цепь, т. к. иначе ф-ла не будет отражать то единое целое, каким является М. Кроме того, структурная ф-ла М. отражает и тот факт, что атомы разл. элементов проявляют определенную *валентность*: число валентных штрихов у каждого из атомов связано лишь с тем валентным состоянием, в к-ром находится рассматриваемый (эффективный) атом в М.

На основании структурных ф-л не только идентифицируется каждая М., но и выражаются мн. корреляции между св-вами М. и образованного из них в-ва. Так, последовательность хим. связей в структурной ф-ле позволяет различать структурные изомеры – М. с одним и тем же атомным составом, но разной последовательностью атомов. Различия в пространств. расположении атомов М. при одной и той же последовательности хим. связей позволяют идентифицировать стереоизомеры. Среди стереоизомеров выделяют поворотные изомеры, оптич. изомеры и др. (см. *Изомерия*, *Конформационный анализ*). Фиксир. группировки атомов, проявляющие четко выраженные, специфические для каждой из них св-ва, наз. функциональными группами. На использовании структурных ф-л и соответствующих им моделей М. основаны конформац. анализ, структурная топология, а также ряд теорий, объясняющих реакц. способность сложных М.

Изображение М. структурными ф-лами, указывающими не только входящие в состав М. атомы, но и последовательность главных взаимод. и их различие для отдельных пар атомов (в одной и той же или в разных М.), как всякое графич. представление реального объекта, носит в определенной степени условный характер. К тому же структурная ф-ла для одной и той же М. подчас и неоднозначна, что особенно заметно для комплексных соед. с координац. хим. связями либо сложных орг. М. с сопряженными связями.

М. различаются характером, а также генезисом образующихся между атомами хим. связей. Так, полярная связь между атомами B и N м. б. обычной ковалентной связью, как в М. нитрида бора BN, а м. б. результатом донорно-акцепторного взаимод., как в мол. комплексе $BH_3 \cdot NH_3$.

Классич. теория хим. строения, однако, не рассматривает природу взаимод. между атомами в М. Предполагается лишь, что М. в целом есть динамич. система, к-рая может совершать поступат. и вращат. движения, а также и колебания; обычно это малые колебания атомов как системы материальных точек около нек-рого положения равновесия, соответствующего минимуму энергии свободной М. Дополнение классич. теории нек-рыми упрощенными представлениями об электронной структуре М. привело к созданию электронных теорий строения, согласно к-рым хим. связь между двумя атомами осуществляется парой электронов (дублетом), входящих в определенную систему электронов каждого из связанных атомов, или неск. такими парами. Особенно широко распространены электронные теории в орг. химии; на них основаны, в частности, разл. *корреляционные соотношения*, а также классификации М. на нуклеофилы, электрофилы и т. п. Совр. электронные теории включают и нек-рые представления квантовой химии, напр. понятие о мол. орбиталях.

Квантовомеханическая теория представляет М. как систему, состоящую из атомных ядер и электронов и находящуюся в определенном *квантовом состоянии*, из к-рого М. может перейти в др. квантовое состояние. Каждое состояние и его изменение во времени (эволюция) определяется либо волновой ф-цией, к-рую находят как решение ур-ния Шрёдингера (стационарного или временно́го), либо матрицей плотности, удовлетворяющей квантовому ур-нию Лиувилля (см. *Квантовая механика*). Для изолированных М. ур-ние Шрёдингера решается обычно в такой системе координат, начало к-рой находится в центре масс (М. или системы атомных ядер). Это позволяет отделить поступат. движение М. от всех др. видов движений. Для стационарного состояния изолированной М. волновая ф-ция либо существенно локализована в нек-рой конечной области пространства и описывает связанное (связное, стабильное) состояние системы атомных ядер, либо такой локализацией не обладает, описывая отталкивательное (несвязанное) состояние системы. В отталкиват. состоянии М. как таковой фактически нет, а есть ее фрагменты, взаимодействующие друг с другом, на к-рые М., будучи переведенной в такое состояние, распадается. Возможны и нестационарные состояния М., к-рые, однако, меняются во времени настолько медленно, что М. может находиться в этих состояниях достаточно длительно (в сравнении с характеристич. временем эксперимента или временем наблюдения за системой). Подобные состояния М. обычно наз. метастабильными (или квазисвязанными).

Для изолированной М. направления осей системы координат, начало к-рой находится в центре масс, выбираются так, чтобы по возможности полнее исключить из рассмотрения вращение молекулы как целого (напр., оси координат м. б. направлены по главным осям эллипсоида инерции М. или связаны с к.-л. выделенной конфигурацией ядер). Согласно *адиабатическому приближению*, для каждой фиксир. конфигурации атомных ядер можно определить электронное состояние и соответствующие ему электронную волновую ф-цию и собств. значение электронного гамильтониана – электронную энергию (см. *Квантовая химия*). Электронная энергия E_e зависит от набора переменных R, определяющих конфигурацию ядер. Она включает потенциал межъядерного отталкивания и изображается графически *поверхностью потенциальной энергии* $E_e = E_e\{R\}$ (или просто потенц. пов-стью) М. в данном электронном состоянии. В частности, для двухатомных М. электронная энергия изображается потенц. кривой $E_e = E_e(R)$, где R – расстояние между ядрами атомов.

Потенц. пов-сть наглядно представляет тот потенциал, в к-ром движутся ядра рассматриваемой М.; решениями ур-ния Шрёдингера с этим потенциалом являются колебат. волновые ф-ции, квадрат модуля к-рых определяет плотность вероятности обнаружить у данной М. ту или иную ядерную конфигурацию. Потенц. пов-сть для М., находящейся в связанном электронном состоянии, м. б. достаточно простой, напр. иметь один минимум, отвечающий т. наз. равновесной геом. конфигурации ядер. При увеличении межъядерных расстояний потенц. энергия М. увеличивается до определенного предельного значения, при к-ром М. диссоциирует на два (или большее число) мол. фрагмента (напр., атомов). Для многоатомных М. потенц. пов-сти обычно имеют более сложный вид с неск. локальными минимумами, разделенными потенц. барьерами, а также с точками перевала, разл. долинами, складками и т. п. К тому же потенц. пов-сти для разл. электронных состояний М. могут достаточно близко подходить друг к другу, пересекаться, совпадать в отдельных точках. В таких областях подчас невозможно использовать адиабатич. приближение и наглядная картина изменения состояний М. как движений по потенц. пов-сти утрачивается. Если колебат. волновая ф-ция, характеризующая плотность распределения ядер, локализована вблизи к.-л. минимума на потенц. пов-сти, причем по энергии этот минимум лежит ниже диссоциац. пределов для данной М., то можно говорить о наличии у М. в рассматриваемом электронно-колебат. состоянии структурного изомера с равновесной конфигурацией, отвечающей минимуму потенц. энергии. Разным минимумам, если они не переводятся обычными операциями симметрии друг в друга, соответствуют разные структурные изомеры, причем большая или меньшая легкость перевода одного изомера в другой определяется потенц. барьерами, к-рые разделяют эти минимумы. Так, *н*-бутан и изобутан в основном электронном состоянии, с точки зрения квантовомех. теории, суть одна и та же молекула C_4H_{10}, на потенц. пов-сти к-рой имеются по крайней мере два минимума: один – абс. минимум, к-рому отвечает равновесная конфигурация изобутана, и второй – локальный минимум, к-рому отвечает равновесная конфигурация *н*-бутана. Вероятность спонтанного перехода из потенц. ямы вблизи одного минимума в потенц. яму вблизи др. минимума для низших колебат. состояний очень мала, что и определяет раздельное существование молекул *н*-бутана и изобутана.

В др. случаях на потенц. пов-сти имеются минимумы, разделенные сравнительно невысокими барьерами (от неск. десятых до неск. кДж/моль), либо пологие долины или желоба, при движении вдоль к-рых энергия М. меняется примерно в тех же пределах. Так, у $NaAlF_4$ имеется четыре

эквивалентных минимума, разделенных невысокими барьерами. Минимумы отвечают симметричной координации Na у каждой из четырех граней тетраэдра AlF_4 (тридентатная координация); каждый из барьеров отвечает геом. конфигурации ядер с координацией Na у ребра тетраэдра AlF_4 (бидентатная координация). Атом Na может относительно свободно перемещаться вокруг тетраэдрич. остова. Подобные М. получили название политопич. М., или М. с распределенным характером связи. У KCN атом K может относительно свободно перемещаться по желобу потенц. пов-сти вокруг остова CN, так что в одних колебат. состояниях эта М. имеет наиб. вероятную конфигурацию, близкую к треугольной, в других – к линейной KNC, в третьих – к линейной KCN. М. такого типа, как и М. с распределенным характером связи, относятся к *нежестким молекулам*.

Полная волновая ф-ция М. в определенном квантовом состоянии при использовании адиабатич. приближения представляет собой произведение электронной волновой ф-ции на колебат. волновую ф-цию. Если учесть и то, что М. в целом вращается, в произведение войдет еще один сомножитель – вращат. волновая ф-ция. Знание электронной, колебат. и вращат. волновых ф-ций позволяет вычислить для каждого квантового состояния М. физически наблюдаемые средние величины: *средние положения ядер*, а также средние межъядерные расстояния и средние углы между направлениями от данного ядра к др. ядрам, в т. ч. к ближайшим (валентные углы); средние электрич. и магн. дипольные и квадрупольные моменты, средние смещения электронного заряда при переходе от системы разделенных атомов к М. и др. Волновые ф-ции и энергии разл. состояний М. используют и для нахождения величин, связанных с переходами из одного квантового состояния в другое: частот переходов, вероятностей переходов, силы осцилляторов, силы линий и т. п. (см. *Квантовые переходы*).

Если в систему ядер, образующих М., входят тождественные, то среди всех конфигураций ядер будут и такие, к-рые обладают определенной пространств. симметрией. Потенц. пов-сти М. симметричны относительно операций симметрии, к-рые отвечают таким конфигурациям. По этой причине симметричные конфигурации ядер всегда отвечают экстремальным точкам на потенц. пов-стях (минимумам, максимумам, точкам перегиба). Если равновесная конфигурация М. не обладает самой высокой симметрией, возможной для данной системы ядер, или вовсе несимметрична, то должна быть и эквивалентная ей равновесная конфигурация, получающаяся из исходной теми операциями симметрии, к-рые допускают симметричные ядерные конфигурации данной М. (см. *Симметрия молекул*).

Квантовая теория дает более богатую и полную картину М. в ее разл. состояниях по сравнению с классич. теорией хим. строения. Она позволяет прежде всего провести классификацию хим. связей в М. на основе того или иного характера распределения электронной плотности (ковалентные связи отвечают примерно симметричному распределению электронной плотности валентных электронов между атомами, образующими такие связи; ионные связи отвечают сильному смещению этой плотности к одному из атомов), либо исходя из представлений о происхождении той или иной связи (напр., донорно-акцепторная связь), либо по др. признакам (напр., М. с сопряженными связями или М. с распределенным характером связи). Квантовая теория позволяет также учесть изменения состояний, к-рые возникают при переходе от отдельной изолированной М. к в-ву, состоящему из множества взаимодействующих друг с другом М. при заданных внеш. условиях. И хотя строгие исходные положения квантовой теории требуют, чтобы рассмотрение, напр., двух взаимодействующих М. ($N_2 + N_2$, $N_2 + H_2O$ и т. п.) велось для единой системы, включающей все ядра и электроны этих двух М. одновременно (в силу требований перестановочной симметрии для электронов, подсистем тождеств. ядер и др.), все же методы квантовой теории позволяют во мн. случаях сохранять представления об

отдельных М., возмущенных взаимным влиянием, но сохраняющих в значит. степени свою индивидуальность.

Таковы, в частности, представления о М. (преим. с ковалентными связями), сохраняющих при переходе в конденсир. фазу в значит. степени равновесные межъядерные расстояния и валентные углы, осн. частоты колебаний и др. Подобные конденсир. фазы обычно наз. мол. жидкостями *или мол. кристаллами*. С другой стороны, у М. с ионными связями индивидуальность подчас не сохраняется и весь кристалл или жидкость представляет собой своего рода единую М. Как правило, сохраняют свои осн. характерные особенности и М. в адсорбир. состоянии, а также в клатратах.

Отдельные М. в системе приобретают смысл эффективных структурных фрагментов, аналогично эффективным атомам в М. в рамках классич. теории. В целом модель М. или системы взаимодействующих М. в квантовой теории по возможности строится обычно таким образом, чтобы сохранить наглядные представления классич. теории.

Строение и свойства М. Классич. и квантовомех. теоретич. представления о М. подтверждаются и уточняются обширным эксперим. материалом об их св-вах и связи этих св-в со строением. Понятие строения М. включает при этом два аспекта: геом. строение равновесной ядерной конфигурации в рассматриваемом состоянии (либо ядерной конфигурации, усредненной по колебат. движению) и электронное строение, характеризуемое прежде всего распределением *электронной плотности* при разл. геом. конфигурациях ядер, изменением этого распределения при переходе от одной области ядерных конфигураций к другой, а также распределением др. физ. величин (напр., двухэлектронной плотности). Характеристиками геом. строения М. являются: *длины связей* (межъядерные расстояния для атомов, соединенных хим. связями), *валентные углы* (углы между направлениями от данного ядра к ядрам двух соседних атомов, соединенных с рассматриваемым хим. связью), *торсионные, или диэдральные, углы* (двугранные углы между двумя плоскостями, проходящими через к.-л. выделенные тройки ядер). Как правило, геом. аспект включает информацию о валентности входящих в М. атомов, последовательности и кратности хим. связей между ними, возможных конформац. изомерах и т. д. На основе классич. теории такое представление о структуре М. позволяет классифицировать близкие по строению структурные фрагменты по типам, проводить корреляцию св-в М. с числами имеющихся в них структурных фрагментов определенных типов и сопоставлять св-ва М., построенных из однотипных наборов структурных фрагментов. Наглядно при таком подходе М. в каждом состоянии можно изобразить либо системой (колеблющихся) материальных точек, либо в общем случае системой перекрывающихся сфер, радиусы к-рых задаются по определенным правилам (см., напр., *Атомные радиусы*).

Знание распределения электронной плотности дает возможность вычислить мн. св-ва при фиксир. ядерных конфигурациях для каждого состояния, напр. электрич. св-ва (дипольный момент, квадрупольный момент, поляризуемость), диа- и парамагнитные составляющие магн. восприимчивости и т. п.

Объединение обоих аспектов приводит к наиб. полному представлению о строении М. и его изменении при переходе из одного состояния в другое, особенностях строения М. отдельных классов и гомологич. рядов и их поведении во внеш. полях и при взаимод. друг с другом.

Строение М. изучают разл. эксперим. методами. Электронография, нейтронография и рентгеновский структурный анализ позволяют получать непосредств. информацию о структуре М. Электронографич. метод, исследующий рассеяние электронов на пучке М. в газовой фазе, позволяет рассчитать параметры геом. конфигурации для изолированных сравнительно простых М. Нейтронография и рентгеновский структурный анализ ограничены анализом структуры М. либо отдельных упорядоченных фрагментов в конденсир. фазе. Рентгенографич. исследования кроме указанных сведений дают возможность получить количеств.

данные о пространств. распределении электронной плотности в М.

Спектроскопич. методы основаны на индивидуальности спектров хим. соединений, к-рая обусловлена характерным для каждой М. набором состояний и отвечающих им энергетич. уровней. Эти методы позволяют проводить качественный и количественный спектральный анализ в-в. Спектры поглощения или испускания в микроволновой области спектра позволяют изучать переходы между вращат. состояниями, определять моменты инерции М., а на их основе – длины связей, валентные углы и др. геом. параметры М. ИК спектроскопия исследует, как правило, переходы между колебательно-вращат. состояниями и широко используется для спектрально-аналит. целей, поскольку мн. частоты колебаний определенных структурных фрагментов М. являются характеристическими и слабо меняются при переходе от одной М. к другой. В то же время ИК спектроскопия позволяет судить и о равновесной геом. конфигурации (качественно – по соблюдению тех или иных правил отбора в спектре, количественно – на основе решения обратной колебат. задачи, по крайней мере для малоатомных молекул; см. *Колебательные спектры*). Спектры М. в оптическом и УФ диапазонах частот связаны гл. обр. с переходами между электронными состояниями. Результатом их исследований являются данные об особенностях потенц. пов-стей для разл. состояний и значения мол. постоянных, определяющих эти потенц. пов-сти, в частности энергии диссоциации, осн. частоты колебаний, постоянные ангармоничности колебаний и т. п., а также времена жизни М. в возбужденных состояниях и вероятности переходов из одного состояния в другое.

О деталях электронного строения М. уникальную информацию дают фото- и рентгеноэлектронные спектры, а также оже-спектры, позволяющие оценить тип симметрии мол. орбиталей и особенности распределения электронной плотности, определяемые отдельными орбиталями, перераспределение электронной плотности при введении заместителей, изменение эффективных зарядов атомов и т. п. Широкие возможности для изучения отдельных состояний М. открыла *лазерная спектроскопия* (в разл. диапазонах частот), отличающаяся исключительно высокой селективностью возбуждения. Импульсная лазерная спектроскопия позволяет анализировать строение короткоживущих М. и их превращения в электромагн. поле (см. *Многофотонные процессы*).

Разнообразную информацию о строении и св-вах М. дает изучение их поведения во внешних электрич. и магнитных полях. В электрич. поле претерпевает изменения прежде всего пространств. распределение электронной плотности, что приводит к появлению у М. дополнительного, индуцированного полем дипольного момента, величина и направление к-рого определяются *поляризуемостью* М. В поле М. ориентируются, у них снимается вырождение энергетических уровней (см. *Штарка эффект*). Измерения дипольного момента М., поляризуемости и анизотропии поляризуемости позволяют судить о распределении электронной плотности, наличии в М. системы сопряженных кратных связей, отдельных функц. групп и характерных структурных фрагментов.

Измерения магн. восприимчивости М. по ее отклику на внеш. магн. поле дают важные сведения о диа- и парамагнетизме М., а расщепление ее энергетич. уровней в магн. поле – о том, какими особенностями строения М. определяется ее магн. момент и магн. восприимчивость (см. *Зеемана эффект*). Парамагнитные М., обладающие постоянным магн. моментом, к-рый обусловлен наличием у этих М. неспаренных электронов, исследуют методом ЭПР. М. с магн. моментами, обусловленными спином ядер и меняющимися в зависимости от экранирования этих ядер электронами, исследуют методом ЯМР. Спектры ЭПР дают сведения, напр., о короткоживущих соед. радикального типа, а спектры ЯМР – о взаимном расположении атомов в М. и их ближайшем окружении, возможных перемещениях атомов или групп атомов (напр., миграции заместителя вокруг ароматич. кольца), изомерии и т. п.

Совокупность сведений о строении М., в частности оптич. изомеров, к-рые зеркально симметричны друг по отношению к другу, дают методы, связанные с изучением изменения плоскости поляризации света при его прохождении через в-во, в т. ч. помещенное в электрич. или магн. поле (см. *Оптическая активность, Керра эффект, Фарадея эффект, Хироптические методы*).

Помимо указанных методов, для изучения строения М. привлекают *масс-спектрометрию* и ряд др. методов. По массам и зарядам осколочных ионов, к-рые возникают при действии на нейтральные М. электронного удара, можно представить себе, какие и в каком кол-ве нейтральные М. были в исходной системе. Анализ изотерм адсорбции позволяет судить об изменении равновесной конфигурации ядер М. при ее фиксации на пов-сти адсорбента (хроматоскопия). Полезные качеств. заключения о строении М. могут быть получены и на основе изучения специфики их поведения в хим. р-циях, в частности реакц. способности и селективности по отношению к характерному набору реагентов, а также особенностей *динамики элементарного акта* хим. р-ции.

Одним из наиб. достоверных источников сведений о строении М. являются расчетные методы квантовой химии, к-рые по своей точности часто не уступают эксперим. методам, а по разнообразию даваемой информации значительно их превосходят. Материальные затраты при этом не больше, чем при прецизионных эксперим. подходах. Совместное использование расчетных и эксперим. методов приводит к наиб. полной картине М. и к исчерпывающей совокупности данных для каждой М.

Совр. методы позволяют получать параметры равновесной геом. конфигурации ядер М., гл. обр. малоатомных, с высокой степенью точности. Обычно длины связей определяют с точностью 0,1–0,5 пм, валентные углы – 1–2°, торсионные углы – до 5°; в отдельных случаях указанные величины уменьшаются на один-два порядка. При этом, однако, важно, что межъядерные расстояния (длины связей) при задании их с точностью 10^{-2}–10^{-3} пм имеют смысл лишь параметров модели, используемой при обработке эксперим. (расчетных) данных. При переходе от одной модели к другой или от одной схемы обработки эксперим. данных к другой (напр., от одного адиабатич. приближения к другому) эти величины в лучшем случае сохраняются в пределах неск. сотых пм (неск. десятых градуса для валентных углов). По этой причине сопоставление разл. эксперим. данных между собой и с расчетными значениями, а также формулировка тех или иных закономерностей о геом. конфигурации М., как правило, м. б. правомерны только в указанных выше пределах.

Лит.: Харгиттаи М., Харгиттаи И., Геометрия молекул координационных соединений в паровой фазе, пер. с англ., М., 1976; Татевский В. М., Строение молекул, М., 1977; Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Теория строения молекул, М., 1979; Флайгер У., Строение и динамика молекул, пер. с англ., т. 1–2, М., 1982. *Н. Ф. Степанов.*

МОЛЕКУЛЯ́РНАЯ БИОЛО́ГИЯ, изучает явления жизни на уровне макромолекул (гл. обр. белков и нуклеиновых к-т) в бесклеточных структурах (рибосомы и др.), в вирусах, а также в клетках. Цель М. б. – установление роли и механизма функционирования этих макромолекул на основе знания их структуры и св-в.

Исторически М. б. сформировалась в ходе развития направлений *биохимии*, изучающих биополимеры. В то время как биохимия исследует гл. обр. *обмен веществ* и *биоэнергетику*, М. б. уделяет главное внимание изучению способа хранения наследств. информации, механизма ее передачи дочерним клеткам и реализации этой информации. М. б. – пограничная наука, возникшая на границе биохимии, *биоорганической химии*, биофизики, орг. химии, цитологии и генетики. Формальной датой возникновения М. б. считают 1953, когда Дж. Уотсон и Ф. Крик установили структуру ДНК и высказали подтвердившееся позже предположение о механизме ее *репликации* (удвоении), лежащем в основе наследственности. Таким образом были увязаны ф-ции этого биополимера (тот факт, что ДНК – фактор наследствен-

ности, установлен в 1944 О. Эйвери) с его хим. структурой и св-вами. Важное значение для становления М. б. как науки имели также работы по изучению мол. основ мышечного сокращения (В. А. Энгельгардт и М. Н. Любимова, с 1939).

По истокам своего развития М. б. неразрывно связана с молекулярной генетикой (наука, изучающая структурно-функцион. организацию генетич. аппарата клеток и механизма реализации наследств. информации), к-рая продолжает составлять важную часть М. б., хотя и сформировалась уже в значит. мере в самостоят. дисциплину. Именно в этой области были достигнуты результаты, к-рые способствовали развитию М. б. и восприятию ее принципов.

Для понимания закономерностей строения нуклеиновых к-т и их поведения в клетке важнейшее значение имеет принцип *комплементарности* пуриновых и пиримидиновых оснований, установленный в 1953 Уотсоном и Криком. Признание значения пространств. отношений нашло свое выражение также в представлении о комплементарности пов-стей макромолекул и мол. комплексов, что является необходимым условием проявления слабых сил – невалентных взаимод. (водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимод. и др.), *действующих лишь на коротких расстояниях* и создающих морфологич. разнообразие биол. структур, их функцион. подвижность. Невалентные взаимод. обусловливают образование фермент-субстратных комплексов, самосборку биол. структур, напр. *рибосом*, и др.

Важное достижение М. б.– раскрытие на мол. уровне механизма *мутаций*. Главную роль в нем играют выпадения, вставки и перемещения отрезков ДНК, замены пары нуклеотидов в функционально значимых отрезках генома. Определена важная роль мутаций в эволюции организмов (в СССР инициатором исследований мол. основ эволюции был А. Н. Белозерский). Раскрыты мол. основы таких генетич. процессов у прокариот (бактерии и синезеленые водоросли) и эукариот (все организмы, за исключением прокариот), как *рекомбинация генетическая* – обмен участками хромосом, приводящий к появлению бактерий (вирусов) с новым сочетанием *генов*. Достигнуты значит. успехи в изучении строения клеточного ядра, в т. ч. хромосом эукариот. Усовершенствование методов культивирования и гибридизации животных клеток способствовало развитию генетики соматич. клеток (клеток тела). Была развита идея о репликоне (элементарная генетич. структура, способная к репликации как единое целое), объясняющая важные аспекты регуляции *репликации* (Ф. Жакоб и С. Бреннер, 1963). Значит. успех М. б.– первый хим. синтез гена, к-рый осуществил в 1968 Х. Корана. Данные о хим. природе и тонком строении генов способствовали разработке методов их выделения (впервые осуществлено в 1969 Дж. Беквитом).

Исследование механизма биосинтеза белка позволило установить т. наз. центр. постулат, характеризующий движение генетич. информации: ДНК⟶ *матричная рибонуклеиновая кислота* (мРНК) ⟶ белок (существование мРНК впервые предсказано Белозерским и А. С. Спириным в 1957). Согласно этому постулату, белок представляет собой своего рода информац. клапан, препятствующий возвращению информации на уровень РНК и ДНК.

Образование в организме белков и нуклеиновых к-т осуществляется по типу матричного синтеза, для к-рого необходима матрица, или «шаблон»,– исходная полимерная молекула, к-рая предопределяет последовательность нуклеотидов (аминокислот) в синтезируемой копии (гипотеза о таком механизме синтеза биополимеров сформулирована в 1928 Н. К. Кольцовым). Такими матрицами являются ДНК при репликации и *транскрипции* (синтез мРНК на матрице ДНК), а также мРНК при *трансляции* (синтезе белка на матрице мРНК). Важное значение имело открытие обратной транскрипции, т. е. синтеза ДНК на матрице РНК, к-рое происходит у онкогенных РНК-содержащих вирусов с помощью спец. фермента – обратной транскриптазы (Х. Темин и Д. Балтимор, 1970). Открытие *генетического кода* (его концепция сформулирована А. Даунсом и Г. Гамовым в 1952–54, а расшифровка осуществлена М. Ниренбергом, Х. Маттеи, С. Очоа и Кораной в 1961–65) позволило установить соотношение последовательности нуклеотидов в нуклеиновых к-тах с последовательностью аминокислот в белках. Регуляция синтеза белка наиб. изучена на уровне транскрипции. Для объяснения механизма регуляции важное значение имеет концепция оперона (совокупность связанных между собой генов и прилегающих к ним регуляторных участков), разработанная Жакобом и Ж. Моно в 1959, открытие белков-репрессоров (*подавляют* транскрипцию гена; см. *Регуляторные белки*), аллостерич. регуляции (изменение скорости транскрипции в зависимости от активности ферментов, участвующих в этом процессе) и регуляции по принципу обратной связи (см. также *Регуляторы ферментов*).

К сер. 60-х гг. 20 в. утвердилось представление об универсальности осн. черт строения и ф-ции гена как сложной линейной структуры ДНК, к-рый в результате транскрипции и послед. трансляции определяет первичную структуру полипептидной цепи.

М. б. рассматривает также ряд др. вопросов фундаментального и прикладного характера. Большой интерес и значение имеют исследования *репараций* (исправлений) повреждений генома, причиненных коротковолновой радиацией, мутагенами и др. Большую самостоят. область составляют исследования механизма действия ферментов, основанные на представлениях о трехмерной структуре белков и роли слабых межмол. взаимодействий. Выяснены мн. детали строения и развития вирусов, в особенности бактериофагов (вирусов бактерий). Изучение *гемоглобинов* у лиц, страдающих серповидно-клеточной анемией и др. гемоглобинопатиями, положило начало изучению структурной основы «молекулярных болезней» – врожденных ошибок метаболизма.

Важная область М. б.– *генетическая инженерия*, разрабатывающая методы конструирования наследств. структур в виде молекул рекомбинантных ДНК. Применение методов генетич. инженерии позволило в короткие сроки выделить многочисл. гены и установить в них последовательность нуклеотидов. Таким образом были обнаружены *мигрирующие генетические элементы* (впервые предсказаны Б. Мак-Клинток в кон. 40-х гг. 20 в.), установлена мол. природа вариабельности молекул антител, открыта прерывистость в структуре эукариотич. генов и установлены новые принципы регуляции их активности. На базе генетич. инженерии стала активно развиваться *биотехнология*, связанная с произ-вом пептидов и белков, таких, как человеческие гормон роста, инсулин, интерфероны и др. Целенаправленное изменение структуры генов и их регуляторных областей и введение таких генов в бактериальные, животные и растит. клетки позволило создавать трансгенные организмы, способные вырабатывать новые белки (белковая инженерия) и придавать новые св-ва этим организмам.

Для проведения исследований в М. б. широко используют физ.-хим. методы и биол. эксперименты. Применяют разл. виды хроматографии, ультрацентрифугирование, рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, ЭПР, ЯМР и изотопные индикаторы, используют также синхротронное (магнитно-тормозное) излучение, дифракцию нейтронов, мёссбауэровскую спектроскопию и лазерную технику. В экспериментах широко применяют модельные системы «ин витро» и мутагены.

Важное практич. значение М. б. играет в развитии с. х-ва (направленное и контролируемое изменение наследств. аппарата животных и растений для получения высокопродуктивных пород и сортов), микробиол. пром-сти (см., напр., *Микробиологический синтез*), в развитии теоретич. основ разл. разделов медицины. Актуальные проблемы М. б.– исследование мол. механизмов злокачественного роста клеток, поиск способов предупреждения наследств. заболеваний, познание механизмов памяти, дальнейшее изучение механизмов действия ферментов, гормонов, лек. и токсич. в-в.

Лит. Кольцов Н. К., Наследственные молекулы, «Бюллетень Московского общества испытателей природы», отдел биологический, 1965, т. 70, в. 4, с.

75–104; Энгельгардт В. А., Молекулярная биология, в кн.: Развитие биологии в СССР, М., 1967; Белозерский А. Н., Молекулярная биология – новая ступень познания природы, М., 1970; Баев А. А., Химические основы жизни, в кн.: Октябрь и наука, под ред. А. П. Александрова и др., М., 1977, с. 417–36; Уотсон Дж., Молекулярная биология гена, пер. с англ., М., 1978; Зенгбуш П., Молекулярная и клеточная биология, пер. с нем., т. 1–3, М., 1982; Молекулярная биология. Структура и биосинтез нуклеиновых кислот, под ред. А. С. Спирина, М., 1990.

А. А. Баев, А. Д. Мирзабеков.

МОЛЕКУЛЯ́РНАЯ ДИНА́МИКА, изучает вращательное и поступательное (трансляц.) движение молекул, а также внутримолекулярные движения: колебания атомов и атомных групп, конформац. перестройки, вращения отдельных мол. фрагментов и т. п. Характерные времена этих движений зависят от структуры молекул, их окружения, плотности в-ва, т-ры и др. термодинамич. параметров и изменяются от $\sim 10^{-14}$ с (внутримолекулярные колебания и вращение малых молекул) до 10^{4} с (конформац. перестройки молекул в твердых телах). Амплитуды соответствующих мол. движений малы и, как правило, не превышают 1 нм.

Эксперим. исследование мол. движений проводят с помощью ЯМР, ЭПР, оптич. спектроскопии (люминесцентной, ИК, комбинац. рассеяния), методов диэлектрич. и мех. релаксаций, рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей и др.; для интерпретации результатов привлекают модельные представления о мол. структуре изучаемого объекта и динамике молекул. Из теоретич. методов в первую очередь используют моделирование мол. структур на ЭВМ – численные эксперименты (часто наз. также машинными или вычислительными экспериментами). Такое моделирование основано на определенных физ. гипотезах относительно характера движения частиц в системе, их взаимод. и т. п.; оно позволяет провести детальный анализ динамич. св-в разл. мол. систем, зависимость этих св-в от т-ры и др. термодинамич. параметров и влияния динамики молекул на макроскопич. св-ва в-ва. Одно из существ. достоинств численных экспериментов – возможность проверить исходные физ. гипотезы и вычислит. методики, оставаясь в рамках самих этих экспериментов. Совр. ЭВМ позволяют проводить численные эксперименты для систем с относительно небольшим числом N частиц (как правило, $N = 10^{2}–10^{3}$). Поэтому для моделирования изотропных макроскопич. систем часто полагают, что все пространство заполнено тождеств. ячейками с периодич. граничными условиями (напр., кубич. ячейками, когда считаются тождественными противоположные грани).

В М. д. используют разл. численные эксперименты. Одна группа методов исследует возможности внутри- и межмол. движений на основе расчета геом. и энергетич. характеристик молекул в равновесном состоянии (см. *Молекулярная механика*). В т. наз. молекулярно-динамических экспериментах (МДЭ) непосредственно моделируется мол. движение. Частицы (отдельные атомы, атомные группы, небольшие молекулы) представляются материальными точками; потенциалы межмол. взаимод. задаются в явном виде. При этом обычно используют геом. (жесткие) связи и модельные потенциалы парного взаимод.; иногда применяют и потенциалы многочастичного взаимод., а также рассчитанные квантовомеханически. Для определения траектории частиц используют разл. ур-ния. В т. наз. методе молекулярной динамики (МД) интегрируют ур-ния движения классич. механики:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, 2, \ldots, N, \qquad (1)$$

где N – число частиц, U – потенц. ф-ция взаимод., t – время, $\mathbf{r}_i$ и m_i – соотв. радиус-вектор и масса i-й частицы. Для интегрирования системы ур-ний (1) необходимо задать начальные координаты и импульсы частиц и граничные условия. Чтобы рассчитать термодинамич. параметры системы (т-ру, давление или тензор напряжений), используют эргодическую гипотезу, согласно к-рой средние по фазовой траектории (в пространстве координат и импульсов) значения параметров совпадают со средними по ансамблю. Аналогично определяют структурные параметры системы (напр., парные ф-ции распределения) и динамич. характеристики (временные корреляц. ф-ции смещений частиц, их скоростей, действующих на них сил и др.). Метод МД позволяет изучать также влияние внешн. полей (мех., электрич.) на мол. системы, для чего вводятся спец. граничные условия, к-рые могут зависеть от времени (т. наз. неравновесный метод МД).

Пространственные и временные ограничения метода МД связаны с возможностями используемых ЭВМ, размером и структурой принимаемых мол. моделей. В первых работах (Б. Олдер, Т. Вайнрайт, 1959) расчеты выполнялись для двухмерной модели жидкости из неск. десятков частиц. Совр. ЭВМ позволяют рассчитывать фазовую траекторию для систем из $10^{3}–10^{6}$ атомов за времена $\sim 10^{-10}$ с. Даже в рамках этих ограничений метод МД успешно используют для решения мн. вопросов мол. физики конденсир. состояния в-ва. Так, установлено, что диффузионный процесс в простых жидкостях и воде осуществляется не скачкообразными перемещениями отдельных молекул из одного положения относит. равновесия в другое, а благодаря коллективным непрерывным движениям всей совокупности молекул. Метод МД позволяет понять механизм образования кристаллич. *дефектов* под воздействием ионизирующих излучений, термич. и мех. нагружения. Этот метод используют для изучения аморфных металлов, стекол, полимеров, белковых молекул, для объяснения адсорбц. понижения прочности (эффекта Ребиндера).

В методе броуновской динамики (БД) для описания движения частиц используют ур-ние Ланжевена:

$$m_i \dot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi_i \dot{\mathbf{r}}_i + f_i^{\text{сл}}(t), \qquad (2)$$

где ξ_i – т. наз. коэф. трения i-й частицы, связанный с диссипацией мех. энергии, $f_i^{\text{сл}}(t)$ – действующая на частицу в момент времени t случайная сила, возникающая из-за взаимод. рассматриваемых частиц с окружающими молекулами среды. Метод БД позволяет рассчитывать траектории частиц в плотных газах и жидкостях. Объем требуемых вычислений существенно уменьшается по сравнению с методом МД, поскольку молекулы среды не принимаются во внимание. Кроме того, метод БД позволяет рассмотреть мол. динамику за большие промежутки времени или анализировать более объемные структуры. Его применяют для анализа систем, в к-рых достаточно крупные частицы подвержены броуновскому движению (напр., золей), а также для исследования динамики макромолекул в р-рах и расплавах полимеров.

Для вычисления траекторий частиц используют и др. ур-ния движения, в к-рых случайное действие окружающей среды на рассматриваемую систему вводится иначе, чем в ур-нии (2). Все они являются вариантами обобщенного ур-ния Ланжевена, учитывающего временные и пространств. корреляции случайных сил и сил трения (т. наз. методы ланжевеновой динамики). Используя разл. упрощающие предположения, можно построить определенную иерархию приближений, к-рая позволяет рассматривать мол. систему в разных временных масштабах (см., напр., *Динамика элементарного акта* хим. р-ции).

Метод Монте-Карло (ММК) позволяет оценивать динамич. св-ва системы на основе данных о ее своб. энергии. При этом для решения задач М. д. используют известный метод вычислит. и прикладной математики, наз. методом статистич. испытаний. Его широко применяют в физ. химии при изучении структурных параметров и термодинамич. св-в равновесных неупорядоченных или частично упорядоченных мол. систем (плотных газов, мол. жидкостей, расплавов солей и металлов, жидких кристаллов, р-ров и расплавов полимеров). Для расчетов обычно используют схему Метрополиса, согласно к-рой рассматривается система частиц с заданными значениями потенц. энергии взаимод., к-рые

зависят только от координат частиц. В классич. схеме Метрополиса переход от одного расположения частиц с потенц. энергией (потенциалом) U к другому (потенциал U') происходит с вероятностью 1, если $U' \geqslant U$, и вероятностью $\exp(U'-U)/kT$, если $U' < U$ (T – абс. т-ра, k – постоянная Больцмана). Тем самым моделируется канонич. статистич. ансамбль, для к-рого можно вычислить термодинамич. средние (энергии Гиббса и Гельмгольца, энтропии), структурные параметры и др.

Для решения задач М.д. методом Монте-Карло применяют аналогичную схему моделирования ансамбля взаимод. частиц. Благодаря использованию достаточно реалистич. потенц. ф-ций взаимод. были получены важные сведения о локальных мол. структурах – вблизи межфазных границ, ионных оболочек расплавов солей и орг. молекул и др.; изучается мол. структура воды, конформации макромолекул в р-рах, расплавах и около пов-стей разной формы и т. п. ММК позволяет определить вероятность разл. равновесных конфигураций молекул и оценить подвижность молекул при разных т-рах: найти средние значения амплитуды колебаний атомов, валентных и торсионных углов, определить возможные пути внутри- и межмол. перестроек.

В динамич. методе Монте-Карло (ДММК) последовательность координат частиц, получаемых при расчете по ММК, рассматривается в качестве их временны́х траекторий. Для этого необходимо при обработке результатов определить физ. время, т. к. в самом ММК оно отсутствует. Время можно ввести, напр., с помощью соотношения Эйнштейна $L^2 \sim Dt$, где D – коэф. мол. диффузии, L – среднее смещение частиц за время t, или на основе другого наблюдаемого в системе процесса, для к-рого известны (из теории, численного или физ. эксперимента) временны́е параметры (среднее время внутримолекулярных перестроек, времена к.-л. релаксац. процессов). В отличие от упомянутых выше методов МДЭ, рассматриваемый вариант ДММК в результате огрубления мелкомасштабных движений позволяет исследовать динамику молекул на больших временны́х масштабах – вплоть до времен макроскопич. процессов. Однако методика его проведения в каждом конкретном случае требует спец. обоснования. ДММК используют для анализа релаксац. процессов в полимерных системах и полиэлектролитах, изучения мех. св-в мол. сеток, исследования влияния диффузии и ближнего окружения реагирующих частиц («изоляции») на кинетику хим. р-ций и др.

Лит. Крокстон К. А., Физика жидкого состояния, пер. с англ., М., 1978, Федосеев Д. В., Чужко Р. К., Гривцов А. Г., *Гетерогенная кристаллизация* из газовой фазы. Вопросы кинетики и численное моделирование, М., 1978, Лагарьков Л. Н., Сергеев В. М., Метод молекулярной динамики в статистической физике, «Успехи физ. наук», 1978, т. 125, в. 3, с. 409–48, Методы Монте Карло в статистической физике, пер. с англ., М., 1982, Орлов А. Н., Трушин Ю. В., Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов и процессов в кристаллах, «Природа», 1983, № 10, с. 34–43, Лихтенберг А., Либерман М., Регулярная и стохастическая динамика, пер. с англ., М., 1984, Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е., Физическая кинетика макромолекул, Л., 1986.

М. А. Мазо

МОЛЕКУЛЯ́РНАЯ МА́ССА, сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы; выражается в атомных единицах массы (а. е. м.). Поскольку 1 а. е. м. (иногда называемая дальтон, D) равна $^1/_{12}$ массы атома нуклида ^{12}C и в единицах массы СИ составляет $1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг, то умножение М. м. на $1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ дает абс. массу молекулы в килограммах. Чаще пользуются безразмерной величиной $M_{отн}$ – относительной М. м.: $M_{отн} = M_x/\mathrm{D}$, где M_x – масса молекулы x, выраженная в тех же единицах массы (кг, г или др.), что и D. М. м. характеризует среднюю массу молекулы с учетом изотопного состава всех элементов, образующих данное хим. соединение. Иногда М. м. определяют для смеси разл. в-в известного состава, напр. для воздуха «эффективную» М. м. можно принять равной 29.

Абс. массами молекул удобно оперировать в области физики субатомных процессов и радиохимии, где путем измерения энергии частиц, согласно теории относительности, определяют их абс. массы. В химии и хим. технологии необходимо применять макроскопич. единицы измерения кол-ва в-ва. Число любых частиц (молекул, атомов, электронов или мысленно выделяемых в в-ве групп частиц, напр. пар ионов Na^+ и Cl^- в кристаллич. решетке NaCl), равное *Авогадро постоянной* $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$, составляет макроскопич. единицу кол-ва в-ва – моль. Тогда можно записать: $M_{отн} = M_x \cdot N_A/(\mathrm{D} \cdot N_A)$, т. е. относительная М. м. равна отношению массы моля в-ва к $N_A\mathrm{D}$. Если в-во состоит из молекул с ковалентными связями между составляющими их атомами, то величина $M_x \cdot N_A$ представляет собой **молярную массу** этого в-ва, единицы измерения к-рой кг-моль (киломоль, кМ). Для в-в, не содержащих молекул, а состоящих из атомов, ионов или радикалов, определяется **формульная молярная масса**, т. е. масса N_A частиц, соответствующих принятой формуле в-ва (однако в СССР часто и в этом случае говорят о М. м., что неверно).

Ранее в химии использовали понятия грамм-молекула, грамм-атом, грамм-ион, теперь – моль молекул, моль атомов, моль ионов, подразумевая под этим N_A молекул, атомов, ионов и соотв. их молярные массы, выраженные в граммах или килограммах. Традиционно употребляют в качестве синонима термин «молекулярный (молярный) вес», т. к. определение массы производится с помощью весов. Но, в отличие от веса, зависящего от географич. координат, масса является постоянным параметром кол-ва в-ва (при обычных скоростях движения частиц в условиях хим. р-ций), поэтому правильнее говорить «молекулярная масса».

Большое число устаревших терминов и понятий, касающихся М. м., объясняется тем, что до эры космич. полетов в химии не придавали значения различию между массой и весом, к-рое обусловлено разностью значений ускорения своб. падения на полюсах ($9{,}83\ \mathrm{м \cdot с^{-2}}$) и на экваторе ($9{,}78\ \mathrm{м \cdot с^{-2}}$); при расчетах силы тяжести (веса) обычно пользуются средним значением, равным $9{,}81\ \mathrm{м \cdot с^{-2}}$. Кроме того, развитие понятия молекулы (как и атома) было связано с исследованием макроскопич. кол-в в-ва в процессах их хим. (реакции) или физ. (фазовые переходы) превращений, когда не была разработана теория строения в-ва (19 в.) и предполагалось, что все хим. соед. построены только из атомов и молекул.

Методы определения. Исторически первый метод (обоснованный исследованиями С. Канниццаро и А. Авогадро) предложен Ж. Дюма в 1827 и заключался в измерении плотности газообразных в-в относительно водородного газа, молярная масса к-рого принималась первоначально равной 2, а после перехода к кислородной единице измерений молекулярных и атомных масс – 2,016 г. След. этап развития эксперим. возможностей определения М. м. заключался в исследовании жидкостей и р-ров нелетучих и диссоциирующих в-в путем измерения коллигативных св-в (т. е. зависящих только от числа растворенных частиц) – осмотич. давления (см. *Осмометрия*), понижения давления пара, понижения точки замерзания (*криоскопия*) и повышения точки кипения (*эбулиоскопия*) р-ров по сравнению с чистым р-рителем. При этом было открыто «аномальное» поведение электролитов.

Понижение давления пара над р-ром зависит от молярной доли растворенного в-ва (закон Рауля): $[(p - p_0)/p] = N$, где p_0 – давление пара чистого р-рителя, p – давление пара над р-ром, N – молярная доля исследуемого растворенного в-ва, $N = (m_x/M_x)/[(m_x/M_x) + (m_0/M_0)]$, m_x и M_x – соотв. навеска (г) и М. м. исследуемого в-ва, m_0 и M_0 – то же для р-рителя. В ходе определений проводят экстраполяцию к бесконечно разб. р-ру, т. е. устанавливают $\lim\limits_{N \to 0} [(p - p_0)/p]$ для р-ров исследуемого в-ва и для р-ров известного (стандартного) хим. соединения. В случае криоскопии и эбулиоскопии используют зависимости соотв. $\Delta t_з = Kc$ и $\Delta t_к = Ec$, где $\Delta t_з$ – понижение т-ры замерзания р-ра, $\Delta t_к$ – повышение т-ры кипения р-ра, K и E – соотв. криоскопич. и эбулиоскопич. постоянные р-рителя, определяемые по стандартному растворенному в-ву с точно известной М. м., c – моляльная концентрация исследуемого в-ва в р-ре ($c = M_x m_x \cdot 1000/m_0$). М. м. рассчитывают по ф-лам: $M_x = m_x K \cdot 1000/m_0 \Delta t_з$ или

$M_x = m_x E \cdot 1000/m_0 \Delta t_x$. Методы характеризуются достаточно высокой точностью, т. к. существуют спец. термометры (т. наз. термометры Бекмана), позволяющие измерять весьма малые изменения т-ры.

Для определения М. м. используют также изотермич. перегонку р-рителя. При этом пробу р-ра исследуемого в-ва вносят в камеру с насыщ. паром р-рителя (при данной т-ре); пары р-рителя конденсируются, т-ра р-ра повышается и после установления равновесия вновь понижается; по изменению т-ры судят о кол-ве выделившейся теплоты испарения, к-рая связана с М. м. растворенного в-ва. В т. наз. изопиестич. методах проводят изотермич. перегонку р-рителя в замкнутом объеме, напр. в Н-образном сосуде. В одном колене сосуда находится т. наз. р-р сравнения, содержащий известную массу в-ва известной М. м. (молярная концентрация C_1), в другом – р-р, содержащий известную массу исследуемого в-ва (молярная концентрация C_2 неизвестна). Если, напр., $C_1 > C_2$, р-ритель перегоняется из второго колена в первое, пока молярные концентрации в обоих коленах не будут равны. Сопоставляя объемы полученных изопиестич. р-ров, рассчитывают М. м. неизвестного в-ва. Для определения М. м. можно измерять массу изопиестич. р-ров с помощью весов Мак-Бена, к-рые представляют собой две чашечки, подвешенные на пружинках в закрытом стеклянном сосуде; в одну чашечку помещают исследуемый р-р, в другую – р-р сравнения; по изменению положения чашечек определяют массы изопиестич. р-ров и, следовательно, М. м. исследуемого в-ва.

Оси. методом определения атомных и мол. масс летучих в-в является *масс-спектрометрия*. Для исследования смеси соед. эффективно использование *хромато-масс-спектрометрии*. При малой интенсивности пика мол. иона применяют эффузиометрич. приставки к масс-спектрометрам. Эффузиометрич. способ основан на том, что скорость вытекания газа в вакуум из камеры через отверстие, диаметр к-рого значительно меньше среднего пути своб. пробега молекулы, обратно пропорциональна квадратному корню из М. м. в-ва; скорость вытекания контролируют по изменению давления в камере. М. м. летучих соед. определяют также методами газовой хроматографии с газовыми весами Мартина. Последние измеряют скорость перемещения газа в канале, соединяющем трубки, по к-рым текут газ-носитель и газ из хроматографич. колонки, что позволяет определять разницу плотностей этих газов, зависящую от М. м. исследуемого в-ва.

М. м. измеряют для идентификации хим. соед., для установления содержания отдельных нуклидов в соед., напр. в воде, используемой в атомных энергетич. установках, а также при исследовании и синтезе высокомол. соед., св-ва к-рых существенно зависят от их М. м. (см. *Молекулярная масса полимера*). Средние значения М. м. полимеров устанавливают с помощью перечисленных выше методов, основанных на коллигативных св-вах разбавленных р-ров, по числу двойных связей («мягким» озонолизом) или функц. групп (методами функцион. анализа), а также по таким св-вам их р-ров, как вязкость, светорассеяние. Средние значения мол. масс полимеров высокой степени полимеризации определяют по их реологич. характеристикам.

Лит.: Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963; Полинг Л., Полинг П., Химия, пер. с англ., М., 1978; Вилков Л. В., Пентин Ю. А., Физические методы исследования в химии, М., 1987. *Ю. А. Кличко.*

МОЛЕКУЛЯ́РНАЯ МА́ССА ПОЛИМЕ́РА (точное назв.– относит. мол. масса полимера), средняя статистич. величина относит. мол. масс макромолекул, составляющих полимер. Номенклатурными правилами ИЮПАК разрешено также использовать и термин «мол. вес». Определяется видом молекулярно-массового распределения и способом усреднения, т. е. принципом, лежащим в основе метода определения мол. массы (М. м.). В зависимости от способа усреднения различают три осн. типа средних М. м.

Среднечисловая (среднечисленная) М. м. ($\overline{M}_n$) – усреднение по числу макромолекул в полимере:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{N} \nu_i M_i,$$

где ν_i – числовая доля макромолекул с мол. массой M_i, N – число фракций. Определяют $\overline{M}_n$ методами эбулиографии, паровой и мембранной осмометрии, криоскопии, методами определения концевых групп.

Среднемассовая М. м. ($\overline{M}_w$) – усреднение по массе макромолекул в полимере:

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{N} w_i M_i = \sum_{i=1}^{N} \nu_i M_i^2 / \sum_{i=1}^{N} \nu_i M_i,$$

где w_i – массовая доля макромолекул с мол. массой M_i. Определяют $\overline{M}_w$ методами светорассеяния, седиментации и диффузии.

z-Средняя М. м. ($\overline{M}_z$) выражается ур-нием:

$$\overline{M}_z = \sum_{i=1}^{N} \nu_i M_i^3 / \sum_{i=1}^{N} \nu_i M_i^2.$$

Получают $\overline{M}_z$ при измерении седиментац. равновесия.

При больших М. м. суммирование с достаточной степенью надежности можно заменить интегрированием, а усреднения представить в общем виде с q-средними М. м.:

$$\overline{M}_q = \int_0^\infty \rho_n(M) M^2 dM / \int_0^\infty \rho_n(M) M^{q-1} dM =$$

$$= \int_0^\infty \rho_w(M) M^{q-1} dM / \int_0^\infty \rho_w(M) M^{q-2} dM,$$

где $\rho(M)$ – непрерывная дифференц. ф-ция распределения (см. *Молекулярно-массовое распределение*). При q, равном 1, 2, 3, получают соотв. $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$. Чем более полидисперсен полимер, т. е. чем шире его ММР, тем больше разнятся между собой эти средние М. м.

Анионной полимеризацией можно получать полимеры, близкие к монодисперсным (полистирол, полидиметилсилоксан, полиэтиленоксид). Для них величина М. м. не зависит от способа усреднения.

Из гидродинамич. параметров, таких, как характеристич. вязкость ($[\eta]$), константы седиментации (S_0) и диффузии (D_0), получают среднегидродинамические М. м. – $\overline{M}_\eta$ (средневязкостная М. м.), $\overline{M}_S$ и $\overline{M}_D$, и двойные средиегидродинамические – $\overline{M}_{SD}$, $\overline{M}_{ww}$ (двойная средиемассовая), $\overline{M}_{S\eta}$ и $\overline{M}_{D\eta}$. Для полидисперсного полимера они различаются между собой и др. средними М. м. след. образом:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_{D\eta} < \overline{M}_{SD} < \overline{M}_{S\eta} < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z.$$

Среднегидродинамические М. м. вычисляют по данным измерения $[\eta]$ ($м^3/кг$), S_0 (с/кг) и D_0 ($м^2/с$) на узких фракциях полимера по ур-ниям: $[\eta] = K_\eta M^a$ (ур-ние Марка–Куна–Хувинка), $S_0 = K_S M^{1-b}$, $D_0 = K_D M^{-b}$, где K_η, K_S, K_D, a и b – эмпирич. константы, зависящие от размера и формы, к-рую принимает макромолекула в р-ре при заданной т-ре и диапазоне М. м., и от природы р-рителя.

Двойную средиегидродинамическую М. м. ($\overline{M}_{SD}$) определяют методами скоростной седиментации и диффузии, а также вычисляют по ур-нию:

$$\overline{M}_{SD} = \frac{RT}{(1 - v\rho)} \cdot \frac{S_0}{D_0},$$

здесь v – уд. парциальный объем полимера в р-ре ($м^3/кг$), ρ – плотность р-ра ($кг/м^3$), R – газовая постоянная, T – т-ра.

Метод седиментац. равновесия позволяет определить $\overline{M}_q$ разного типа усреднения, напр. $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$. По методу неустановившегося равновесия (метод Арчибальда) и при

центрифугировании в градиенте плотности (метод седимент. равновесия) также можно получить средние М. м.

Все перечисл. методы применимы для определения М. м. р-римых полимеров, макромолекулы к-рых имеют линейную или слаборазветвленную структуру. Для сильно разветвленных и сетчатых полимеров понятие М. м. теряет смысл.

М. м. определяет мн. св-ва полимеров. Так, с увеличением М. м. изменяются их св-ва, достигающие нек-рых предельных значений при высоких М. м. Однако при этом наблюдается значит. рост вязкости расплавов и р-ров полимеров, затрудняющий их переработку. Оптим. значения М. м. полиэтилена составляют 100 000–300 000, полистирола – 300 000–400 000, полиформальдегида – 40 000–150 000.

Лит.: Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963; Рафиков С. Р., Будтов В. А., Монаков Ю. Б., Введение в физико-химию растворов полимеров, М., 1978. *И. И. Твердохлебова.*

МОЛЕКУЛЯ́РНАЯ МЕХА́НИКА (метод атом-атомных потенциальных функций), расчетный эмпирич. метод определения геом. характеристик и энергии молекул. Основан на предположении о том, что энергия E молекулы м. б. представлена суммой вкладов, к-рые м. б. отнесены к длинам связей r, валентным углам α и двугранным (торсионным) углам τ (соответствующие компоненты энергии обозначаются $E_{св}$, $E_{вал}$ и $E_{тор}$). Кроме того, в общем выражении для энергии всегда имеется член $E_{вдв}$, отражающий вандер-ваальсово взаимод. валентно не связанных атомов, и член $E_{кул}$, учитывающий электростатич. взаимод. атомов и обусловливающий наличие эффективных атомных зарядов. Т. обр., полная энергия молекулы представляется суммой:

$$E = E_{св} + E_{вал} + E_{тор} + E_{вдв} + E_{кул}.$$

Для расчета первых двух слагаемых чаще всего применяют известный из механики *Гука закон* (отсюда назв. метода):

$$E_{св} = {}^1/_2 k_r (r - r_0)^2;\ E_{вал} = {}^1/_2 k_\alpha (\alpha - \alpha_0)^2.$$

Аналит. выражение для энергии $E_{тор}$, напр. для молекулы C_2H_6, имеет вид:

$$E_{тор} = {}^1/_2 V_3 (1 - \cos 3\tau),$$

где V_3 – потенц. барьер внутр. вращения. Энергии $E_{вдв}$ и $E_{кул}$ рассчитывают по ф-лам Леннард-Джонса или Букингема для модельных потенциалов (см. *Межмолекулярные взаимодействия, Невалентные взаимодействия*). Параметры k_r, k_α, r_0, α_0 и др. во всех используемых ур-ниях подбираются таким образом, чтобы удовлетворить эксперим. структурным и термохим. данным для простейших молекул, выбираемых в качестве эталонов (для углеводородов эталонными молекулами служат CH_4, C_2H_6 и нек-рые др.). Полученный набор параметров затем применяют для расчета характеристик молекул определенного класса соед. (напр., предельных углеводородов, спиртов и т. п.), а также для исследования неизученных в-в. Расчет по методу М. м. состоит в минимизации каждого из энергетич. вкладов, что дает оптим. значения r, α и τ и энергии E молекулы в целом. Спец. программы для ЭВМ требуют гораздо меньше машинного времени, чем квантовохим. расчеты, а точность предсказаний сравнима с погрешностью структурных и термохим. измерений.

Метод М. м. позволяет получать информацию для полного описания геометрии разл. конформеров в осн. состоянии и в седловых точках на пов-сти потенц. энергии (ППЭ), а также геом. строения в кристалле. Определяют также теплоты образования, энергии напряжения, энергии отдельных конформеров и высоты барьеров для конформац. превращений, частоты колебаний, распределения электрич. заряда, дипольные моменты, хим. сдвиги в спектрах ЯМР, скорости хим. р-ций и др. Диапазон применения М. м. велик: от простых молекул до полисахаридов и белков. В сочетании с др. методами, в частности газовой электронографией и рентгеновским структурным анализом, надежность и точность определения геом. характеристик повышается.

На основе расчета структурных параметров и энергии молекул в равновесном состоянии исследуют возможности внутри- и межмол. движений, составляющих предмет изучения мол. динамики.

М. м. разработана в 60-х гг. 20 в. Т. Хиллом и А. И. Китайгородским. Термин предложен Л. Бартеллом в 1958.

Лит.: Дашевский В. Г., Конформационный анализ органических молекул, М., 1982; Буркерт У., Эллинджер Н. Л., Молекулярная механика, пер. с англ., М., 1986; Коффи У., Ивенс М., Григолини П., Молекулярная диффузия и спектры, пер. с англ., М., 1987. *В. С. Мастрюков.*

МОЛЕКУЛЯ́РНАЯ ОПТИ́ЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИ́Я, изучает мол. спектры поглощения, испускания и отражения электромагн. волн, а также спектры люминесценции в диапазоне длин волн от дальней УФ ($\lambda \sim 180$ нм) до дальней ИК ($\sim 0{,}1$ см) области. Включает *инфракрасную спектроскопию*, спектроскопию в видимой области и УФ спектроскопию (см. *Спектрофотометрия, Фотометрический анализ*). Спектры в ИК области возникают в результате квантовых переходов между колебат. и вращат. уровнями энергии молекул (см. *Колебательные спектры, Вращательные спектры*); в УФ и видимой областях – в результате переходов между электронно-колебательно-вращат. уровнями (состояниями). Колебат. и вращат. переходы проявляются также при комбинац. рассеянии света (см. *Комбинационного рассеяния спектроскопия*).

Экспериментально регистрируют кривые распределения по длинам волн (волновым числам или частотам) оптич. плотности (см. *Абсорбционная спектроскопия*), интенсивности люминесценции или отраженного света (см. *Спектроскопия отражения*). Спектры обычно имеют вид сложных кривых с большим числом линий и полос разной формы и ширины. Измеряемые величины – положения максимумов полос и линий, их интегральные и относит. интенсивности, полуширина. Обработка спектров заключается в установлении связи наблюдаемых спектральных характеристик с параметрами моделей молекул и межмол. взаимодействий, что осуществляется с помощью ЭВМ и систем искусств. интеллекта.

Для регистрации спектров используют спектрофотометры разл. типов. Обычно в этих приборах излучение от источника проходит через кювету с в-вом и разлагается в монохроматоре (призма, дифракц. решетка) по длинам волн или частотам. Для возбуждения спектров излучения и рассеяния широко применяют лазеры. Снец. техника (многоходовые кюветы, фурье-спектрометры и др.) позволяет регистрировать следовые кол-ва в-ва в диапазоне т-р от 4 до 1000 К, исследовать короткоживущие объекты (в течение 10^{-12} с) и кинетику хим. р-ций. М. о. с. лежит в основе мол. *спектрального анализа*, позволяет изучать строение в-в в разл. агрегатных состояниях, а также пов-сти твердых тел.

Лит.: Бахшиев Н. Г., Введение в молекулярную спектроскопию, 2 изд., Л., 1987; Коффи У., Ивенс М., Григолини П., Молекулярная диффузия и спектры, пер. с англ., М., 1987. *Л. А. Грибов.*

МОЛЕКУЛЯ́РНО-МА́ССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕ́НИЕ (полидисперсность полимеров), соотношение кол-в макромолекул различной мол. массы в данном образце полимера. Существование ММР характерно гл. обр. для синтетич. полимеров и обусловлено статистич. характером р-ций их образования, деструкции и модификации. Молекулы биополимеров имеют, как правило, одинаковую мол. массу. ММР оказывает существ. влияние на макроскопич. св-ва полимеров, и прежде всего на механические. Знание ММР дает дополнит. информацию о механизмах образования и превращения макромолекул.

ММР обычно характеризуют числовой или массовой долей макромолекул, мол. массы (M) к-рых лежат в интервале от M до $M + dM$. Зависимости $\rho_n(M) = (1/N_0)\cdot(dN_M/dM)$ и $\rho_w(M) = (1/m_0)\cdot(dm_M/dM)$ от M называют соотв. числовой и массовой непрерывными дифференциальными ф-циями ММР. Здесь dN_M и $dm_M = MdN_M$ – соотв. число и масса макромолекул в интервале dM; N_0 – общее число макромолекул в образце массой $m_0 = \bar{M}_n N_0$ (где $\bar{M}_n$ – среднечисловая мол. масса; см. *Молекулярная масса полимера*).

Для количеств. сравнения ММР разл. полимеров пользуются средними значениями их мол. масс и соотношениями последних.

Наряду с дифференциальными используют также интегральные ф-ции ММР $q(M)$, показывающие, какое число (или масса) макромолекул имеют мол. массу меньше нек-рого значения M. Эти ф-ции – $q_n(M)$ и $q_w(M)$ – связаны с ф-циями $\rho_n(M)$ и $\rho_w(M)$ след. соотношениями:

$$q_n(M) = \int_0^M \rho_n(M)\,d(M), \qquad \rho_n(M) = \frac{dq_n(M)}{dM};$$

$$q_w(M) = \int_0^M \rho_w(M)\,dM, \qquad \rho_w(M) = \frac{dq_w(M)}{dM}.$$

Ниже приведены эксперим. методы определения ММР.

1) Метод скоростной седиментации (осаждения) основан на зависимости скорости седиментации макромолекул в центробежном поле от их мол. массы. В опыте непосредственно получают кривую ММР по коэф. седиментации, однозначно связанным с мол. массой.

2) Фракционирование полимеров, т.е. разделение на фракции с различными $\bar{M}_i$, базируется на зависимости р-римости макромолекул при данных условиях (т-ра, природа р-рителя и др.) от их мол. массы. В опытах обычно изменяют состав смеси растворитель – осадитель или т-ру. Для лучшего разделения фракции повторно фракционируют. Тем не менее отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, отражающее статистич. ширину ММР ($\bar{M}_w$ – среднемассовая мол. масса), для отдельных фракций довольно велико (не менее 1,2–1,3).

3) Хроматографич. методы; полимер удается разделить на 30–40 узких фракций с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1{,}01$–$1{,}02$. При определении ММР методом гель-проникающей хроматографии р-р полимера пропускают через колонку с насадкой в виде набухшего в р-рителе сшитого полимера. Скорость движения макромолекул в колонке зависит от их мол. массы; чем меньше последняя, тем активнее макромолекулы удерживаются в порах сшитого полимера и медленнее перемещаются, вследствие чего позже выходят из колонки.

В результате полимеризации, подчиняющейся простым статистич. законам, обычно образуются полимеры с ММР, имеющим один максимум (унимодальное ММР) и $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ и близким к 2. В ряде др. случаев, напр., если полимеризация происходит одновременно по неск. механизмам или носит гетерог. характер, ММР образующегося полимера может иметь два и более максимума (би- и мультимодальное ММР). Однако унимодальность ММР не может служить однозначным свидетельством того, что полимер образуется по простому механизму.

Прочность полимеров возрастает с увеличением их мол. массы до нек-рого определенного значения, а затем остается постоянной. Значительное уширение ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \gg 2$) часто приводит к ухудшению физ.-мех. св-в полимеров. Форма зависимости вязкости расплавов и конц. р-ров полимеров определяется их ММР; начиная с нек-рого значения мол. массы, при нулевой скорости сдвига вязкость описывается ур-нием $\eta = K\bar{M}_w^{3.4}$ (K – константа). Мол. масса и ММР непосредственно или косвенно влияют также на другие св-ва полимеров.

Лит.: Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963; Рафиков С. Р., Будтов В. П., Введение в физико-химию растворов полимеров, М., 1978; Кучанов С. И., Методы кинетических расчетов в химии полимеров, М., 1978. *Ал. Ал. Берлин.*

МОЛЕКУЛЯ́РНОСТЬ РЕА́КЦИИ, число частиц реагентов, взаимодействующих друг с другом в одной элементарной (простой) р-ции и превращающихся в продукты. Так, для р-ций в р-рах М. р. не учитывает число молекул р-рителя, образующих сольватную оболочку или мол. комплексы с реагентами, т. к. эти молекулы не входят в состав продуктов р-ции. В р-циях замещения и элиминирования орг. соед., протекающих часто в неск. стадий, М. р. оценивается как число молекул, претерпевающих хим. превращение в лимитирующей стадии. Соответственно числу реагирующих частиц различают *мономолекулярные реакции, бимолекулярные реакции* и *тримолекулярные реакции*, отличающиеся кинетич. закономерностями и механизмом. Как правило, молекулярность простой р-ции совпадает с *порядком реакции*, однако бывают и несовпадения. Напр., рекомбинации атомов в газовой фазе протекают через тройные столкновения типа $Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} + M \rightarrow Cl_2 + M$, где M – третья частица. Суммарный порядок таких р-ций – третий (скорость $v = k[M][Cl]^2$, где k – константа скорости), но молекулярность равна 2, т. к. в хим. взаимодействии участвуют два атома хлора, а частица M лишь принимает на себя энергию, выделившуюся при рекомбинации атомов, не претерпевая при этом хим. превращения.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ ИНТЕГРА́ЛЫ в квантовой химии, название интегральных выражений (интегралов), к-рые используются для записи в матричной форме электронного ур-ния Шрёдингера, определяющего электронные волновые ф-нии многоэлектронной молекулы (мол. системы). Подынтегральными ф-циями в М. и. являются атомные или мол. орбитали (волновые ф-ции) отдельных электронов либо орбитали, преобразованные теми операторами, к-рые входят в оператор Гамильтона и соответствуют определенным физ. величинам (напр., потенциалу взаимод. электронов, дипольному моменту и др.). Интегрирование производят по всему объему, в к-ром вероятность обнаружения каждого электрона, определяемая интегралом по этому объему от произведения его волновой ф-ции φ на комплексно-сопряженную величину φ^*, равна 1.

М. и. обычно имеют следующий вид:

$$\int \varphi_a^*(1)\,\hat{A}(1)\,\varphi_b(1)\,d\tau_1, \text{ сокращенно } \langle \varphi_a|\hat{A}|\varphi_b\rangle \qquad (1)$$

(т. наз. одноэлектронные интегралы) либо

$$\int \varphi_a^*(1)\,\varphi_c^*(2)\,\hat{B}(1,2)\,\varphi_b(1)\,\varphi_d(2)\,d\tau_1\,d\tau_2, \text{ сокращенно } \langle \varphi_a\varphi_c|\hat{B}|\varphi_b\varphi_d\rangle \qquad (2)$$

(т. наз. двухэлектронные интегралы). В этих выражениях $\varphi_a(1)$, $\varphi_b(1)$, $\varphi_c(2)$ и $\varphi_d(2)$ – атомные или мол. орбитали, зависящие от переменных первого (1) или второго (2) электрона, $d\tau_1$ и $d\tau_2$ – элементы объема для этих электронов, $\hat{A} \equiv \hat{A}(1)$ – одноэлектронный, а $\hat{B} \equiv \hat{B}(1,2)$ – двухэлектронный операторы, к-рые зависят от переменных соотв. одного или двух электронов и действуют на волновые ф-ции $\varphi_b(1)$ и $\varphi_b(1)\varphi_d(2)$ (см. *Квантовая механика*).

Классификация одно- и двухэлектронных М. и. связана с видом подынтегральных ф-ций и операторов. Так, в простейшем случае, когда $\hat{A}$ – единичный оператор (умножение на единицу), т. е., по существу, в интеграле (1) оператор отсутствует, получающийся одноэлектронный М. и. называют интегралом перекрывания орбиталей $\varphi_a(1)$ и $\varphi_b(1)$. По значению интегралов перекрывания атомных орбиталей часто судят о прочности хим. связи между атомами A и B, если $\varphi_a(1)$ и $\varphi_b(1)$ – атомные орбитали, соответствующие этим атомам. Если $\hat{A} = -Z_C e^2/R_{1C}$ – оператор потенциальной энергии взаимод. электрона 1 и ядра C, заряд к-рого Z_C (R_{1C} – расстояние между электроном 1 и ядром C), соответствующий М. и. называют интегралом электрон-ядерного взаимодействия. К числу одноэлектронных М. и. относят также интегралы кинетич. энергии, интегралы дипольного момента и др.

В выражениях для двухэлектронных М. и. наиб. часто встречается оператор кулоновского отталкивания электронов 1 и 2, т. е. $\hat{B}(1,2) = e^2/r_{12}$, где r_{12} – расстояние между электронами. При этом М. и. вида

$$\langle \varphi_a\varphi_b|e^2/r_{12}|\varphi_a\varphi_b\rangle$$

наз. кулоновскими. Они соответствуют классич. электростатич. взаимодействию двух зарядов, один из к-рых распределен в пространстве с плотностью $\rho_a(1) = \varphi_a^*(1) \times \varphi_a(1)$, а другой – с плотностью $\rho_b(2) = \varphi_b^*(2)\varphi_b(2)$. Если переставить индексы a и b у ф-ций, следующих за символом оператора e^2/r_{12}, получаются М. и. вида

$$\langle \varphi_a\varphi_b|e^2/r_{12}|\varphi_b\varphi_a\rangle, \qquad (3)$$

к-рые наз. обменными. Появление обменных М. и. в выражениях для энергии и для др. св-в многоэлектронных мол. систем связано с принципом Паули и не имеет аналогии в классич. теории (см. *Обменное взаимодействие*).

М. и. различают также по локализации орбиталей φ_a, φ_b, ... Если эти орбитали локализованы у одного из атомных ядер молекулы (или в области между ядрами), т. е. если они относятся к одному центру (ядру или к.-л. точке в пространстве между ядрами), то М. и. наз. одноцентровыми; если φ_a относится к центру А, а φ_b – к центру В, говорят о двухцентровых М. и., и т. д. При этом в число центров включаются и те, от переменных к-рых зависят также операторы $A(1)$ или $B(1, 2)$; так, если $A(1)$ – упомянутый выше оператор потенциальной энергии взаимод. электрона 1 с ядром С, то это ядро также считается центром для М. и.

Нек-рые М. и. с одинаковыми названиями имеют разл. смысл в разных квантовохим. методах. Так, в методе Хюккеля резонансными М. и. наз. ненулевые недиагональные матричные элементы эффективного одноэлектронного гамильтониана (см. *Молекулярных орбиталей методы*), а в *полуэмпирических методах* типа методов полного пренебрежения дифференц. перекрыванием резонансные М. и. – лишь такие слагаемые недиагональных матричных элементов фокиана, к-рые при конкретных расчетах заменяются на те или иные комбинации эмпирич. параметров. В *валентных связей методе* обменными М. и. наз. матричные элементы $\langle\varphi_a\varphi_b|H(1, 2)|\varphi_b\varphi_a\rangle$ двухэлектронного гамильтониана $H(1, 2)$ в базисе атомных орбиталей, что отличается от выражения (3) для обменных М. и. в методах мол. орбиталей.

Расчет М. и. всегда представлял собой одну из важнейших вычислит. проблем квантовой химии, к-рая стала особенно острой в связи с развитием и широким применением *неэмпирических методов*. Для упрощения вычислений проводят поиск оптимальных базисных ф-ций, к-рые позволяют получать наиб. простые ф-лы для расчета М. и. В частности, для многоатомных молекул оптимальными базисными ф-циями оказались орбитали гауссова типа (см. *Орбиталь*). Еще более трудная проблема – рост числа М. и. с увеличением кол-ва базисных орбиталей: если число последних – M, то число М. и. превышает $M^4/8$. При $M \approx 10^2$ приходится рассчитывать 10^7–10^8 М. и. Поскольку обычно мол. системы рассматривают в *адиабатическом приближении*, требующем вычислений в отдельности для каждой фиксированной геом. конфигурации ядер, а число таких конфигураций для многоатомных молекул достаточно велико даже при описании локальных участков *поверхности потенциальной энергии*, то становится ясным, какие трудности связаны с расчетами М. и. или пересчетом на каждом шаге итераций. Именно из-за этих трудностей активно разрабатывают полуэмпирич. методы, основанные, напр., на полном или частичном пренебрежении дифференц. перекрыванием. В подобных методах число М. и. увеличивается с ростом числа M базисных ф-ций не быстрее, чем M^4. В полуэмпирич. методах используют модельные представления, согласно к-рым отдельные М. и. либо нек-рые их комбинации рассматривают как параметры, имеющие определенный физ. смысл. Подобный подход позволяет наглядно интерпретировать расчетные результаты и сопоставлять их для разных мол. систем.

Лит. см. при ст. *Квантовая химия.*

Н. Ф. Степанов.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ КО́МПЛЕКСЫ (донорно-акцепторные комплексы, мол. соединения), образуются из формально валентно-насыщ. молекул благодаря силам *межмолекулярного взаимодействия*. Совр. представления о М. к. значительно шире того, что заложено в их названии, т. к. в М. к. могут входить ионы, своб. радикалы, ион-радикалы, а также молекулы в возбужденном состоянии (см. *Эксимеры, Эксиплексы*); к М. к. относятся и комплексы с водородной связью (см. *Водородная связь*). М. к. имеют вполне определенную стехиометрию и пространств. строение, при этом исходный состав входящих в М. к. молекул сохраняется. Часто М. к. рассматривают как своеобразный тип координац. соед., в

к-рый наряду с сосд. металлов (см. *Металлоорганические соединения*) входят и комплексы, состоящие исключительно из орг. соед. или неметаллов.

Обычно М. к. отличают от *клатратов*, у к-рых чаще всего менее определенная стехиометрия и энергия межмолекулярного взаимод. не превышает энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия. Однако это отличие довольно условно, т. к. относит. прочность М. к., по к-рой они делятся на сильные и слабые, изменяется в весьма широком диапазоне и бывает соизмерима как с энергией ван-дер-ваальсова взаимод., так и с энергией хим. связи. Напр., энтальпия образования $\Delta H^0_к$ для слабого М. к. $(C_6H_5)_2S \cdot I_2$ всего $-1{,}25$ кДж/моль, а для сильного М. к. $4\text{-}C_2H_5C_5H_4N \cdot AlBr_3$ порядка -200 кДж/моль.

Прочность связи и др. физ.-хим. св-ва М. к. трактуют с позиций образования в них донорно-акцепторной связи, обусловленной перекрыванием мол. орбиталей (МО) донора (Д) и акцептора (А) электронов в молекуле М. к.

В соответствии с природой орбиталей, участвующих в образовании донорно-акцепторной связи, Д и А подразделяют на неск. групп (Р. Малликен): n-доноры, образующие связь за счет неподеленной электронной пары гетероатома (напр., амины, эфиры, сульфиды); π-доноры, предоставляющие π-электроны (напр., ароматич. углеводороды); σ-доноры, предоставляющие пару электронов σ-связи (напр., галогенуглеводороды); v-акцепторы, принимающие электрон на вакантную орбиталь атома металла (напр., $AlHal_3$ и др. к-ты Льюиса); σ-акцепторы, предоставляющие разрыхляющую σ-орбиталь (галогены); π-акцепторы, принимающие электрон на π-орбиталь (хиноны, ароматич. нитрилы и карбонильные соед.). Примеры М. к.: типа nv – $R_3PO \cdot PF_5$, $n\sigma$ – $R_2S \cdot I_2$, πv – $C_6H_6 \cdot AlCl_3$. Согласно теории Малликена, основное (N) и возбужденное (E) состояния М. к. состава ДА описываются соотв. волновыми ф-циями ψ_N и ψ_E:

$$\psi_N = a\psi_0(Д, А) + b\psi_1(Д^+ - А^-),$$
$$\psi_E = a^*\psi_1(Д^+ - А^-) - b^*\psi_0(Д, А).$$

Ф-ция ψ_0 описывает гипотетич. состояние системы «без связи», когда расстояние между молекулами Д и А равно длине донорно-акцепторной связи, а взаимод. между ними только электростатическое. Ф-ция ψ_1 описывает состояние, в к-ром один из электронов с МО донора $\psi_Д$ перенесен без изменения спина на МО акцептора $\psi_Д$, оставаясь спаренным со вторым электроном на МО $\psi_Д$, в результате чего образуется ковалентная связь. Суперпозиция гипотетич. состояний, отвечающих ψ_1 и ψ_0, соответствует реальному состоянию М. к.

Переход из основного состояния в возбужденное связан с увеличением вклада состояния ψ_1 ($a^* \gg b^*$) и сопровождается резким увеличением степени переноса заряда. Для ряда М. к. характерно появление в электронных спектрах новой полосы поглощения, отсутствовавшей в спектрах индивидуальных Д и А, называемой полосой переноса заряда. Не все М. к. имеют полосу переноса заряда, а в ряде случаев ее трудно фиксировать из-за собств. поглощения Д или А. Получены линейные ур-ния, связывающие энергию $h\nu$, соответствующую полосе переноса заряда с потенциалом ионизации донора $I_Д$ для М. к. типа $n\sigma$, $\sigma\sigma$, $\pi\sigma$. Наиб. полное полуэмпирич. ур-ние $h\nu = I_Д - E_А + C$ включает в себя $E_А$ – сродство к электрону акцептора и постоянную C.

М. к. часто называют комплексами с переносом заряда (КПЗ), хотя перенос заряда не является единственным или обязательно главным фактором устойчивости М. к. в основном состоянии. Лишь для М. к. типа $\pi\pi$ (π-комплексов), полученных взаимод. сильных π-доноров и π-акцепторов, уже в основном состоянии реализуется почти полный перенос заряда и образуются устойчивые ион-радикальные пары, или ион-радикальные соли, наз. также *металлами органическими*, т. к. их проводимость в определенном температурном интервале близка к металлической. Синтез таких солей осуществляют целенаправленно, исходя из экспериментально установленных оптим. значений

($I_Д - E_A$) ~ 4 эВ и энергий для полосы переноса заряда $h\nu$, соответствующей $\lambda \cong 1000$–1500 им. На основании этих систем ведутся поиски новых оптич. материалов (светофильтров), материалов с полупроводниковыми сверхпроводящими св-вами (напр., ДА, где Д – тетрахалькогенофульвалены с $I_Д$ ~ 6,3–6,8 эВ и А – тетрацианоэтилен, циано- и галогенопроизводные дихинонов с E_A ~ 1,8–3 эВ). Методом мёссбауэровской спектроскопии (для твердых быстрозамороженных р-ров) установлено отсутствие переноса заряда в нек-рых слабых М. к. типа $\sigma\sigma$ (напр., $CCl_4 \cdot I_2$, $C_6H_{14} \cdot I_2$); заметные значения имеют величины переноса заряда для М. к. типа $\pi\sigma$, $n\sigma$; макс. значения переноса заряда (порядка 0,2–0,5 е и выше) наблюдаются в сильных М. к. типа $n\nu$. Такое деление М. к. по величине переноса заряда носит качеств. характер, т. к. величины переноса заряда, полученные для одних и тех же М. к. разл. методами (ИК, ЯКР, мёссбауэровской, фотоэлектронной спектроскопией, определением дипольных моментов), часто существенно отличаются друг от друга. Это объясняется не только разл. условиями эксперимента, но также и тем, что каждый метод связан с определенными допущениями, роль к-рых не поддается точной оценке. Простая и наглядная модель М. к. Малликена, породившая множество полуэмпирич. соотношений, носит качеств. характер. Количеств. теоретич. расчеты М. к. осуществляют методами МО ЛКАО и ССП МО ЛКАО (см. *Молекулярных орбиталей методы*). Выявление доминирующего фактора в определении прочности М. к. или его структуры проводится в рамках модельного разложения полной энергии взаимод. ($E_{ВЗ}$) для системы (Д + А) на составляющие: $E_{ВЗ} = E_{эл\text{-}ст} + E_{пол} + E_{обм} + E_{пз} + E_{в.п.}$, где $E_{эл\text{-}ст}$ – энергия электростатич. взаимод., $E_{поп}$ – поляризационная энергия, $E_{обм}$ – энергия обменного взаимод., $E_{пз}$ – энергия, связанная с переносом заряда, $E_{в.п.}$ – энергия высших порядков, определяемая как разность между $E_{ВЗ}$ и первых четырех членов разложения. На основании количеств. оценки отдельных вкладов в $E_{ВЗ}$, полученной на основе расчетов *ab initio* (см. *Неэмпирические методы*) для широкой серии М. к. разного типа, К. Морокума классифицировал М. к.: по значениям энергии связи – как сильные (сотни кДж/моль, типа $n\nu$, $\sigma\nu$), средние (десятки кДж/моль, типа $n\sigma$, $\pi\pi$, $n\pi$), слабые (единицы кДж/моль, типа $n\sigma$, $\pi\sigma$, πn); по природе связи (т. е. по наиб. вкладу в $E_{ВЗ}$) – как электростатические, поляризационные, с переносом заряда. При этом М. к. каждого типа м. б. как сильные, так и слабые. Подобная классификация М. к. весьма условна, т. к. разделение $E_{ВЗ}$ на составляющие даже в расчетах *ab initio* сильно зависит от применяемого в расчете базисного набора волновых ф-ций.

Изучение М. к. имеет важное практич. значение для решения энергетич. и экологич. проблем – утилизации солнечной энергии, аккумулирования электрич. энергии, разработки новых методов переработки руд, угля. М. к. используют как катализаторы, в аналит. химии, электронике, фармакологии, гидрометаллургии и др. По мнению А. Сент-Дьёрдя, глиоксалевые производные, обнаруживаемые во всех живых клетках, являются акцепторами для белков и ответственны за перевод клеток из анаэробного состояния в аэробное. Затем роль акцептора берет на себя кислород, к-рый обладает значительно большим, чем глиоксаль, сродством к электрону. Известные эксперим. факты указывают на важную роль М. к. в ферментативных р-циях в биоэнергетике в целом.

Лит.: Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П., Донорно-акцепторная связь, М., 1973; Полещук О. Х., Максютин Ю. К., «Успехи химии», 1976, т. 45, в. 12, с. 2097–2120; *Молекулярные взаимодействия*, под ред. Г. Ратайчика, В. Орвилл-Томаса, пер. с англ., М., 1984; Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей (КОМИС-5), под ред. М. Л. Хидекеля, А. В. Булатова, Черноголовка, 1986; Хобза П., Заградник Р., Межмолекулярные комплексы, пер. с англ., М., 1990; Mulliken R. S., Person W. B., Molecular compounds, N. Y., 1969. См. также лит. при статьях *Межмолекулярные взаимодействия, Металлы органические.*

В. А. Коган.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ КРИСТА́ЛЛЫ, образованы молекулами, связанными ван-дер-ваальсовыми силами (см. *Межмолекулярные взаимодействия*). Внутри молекул атомы соединены существенно более прочными (ковалентными) связями. Фазовые переходы М. к. – плавление, возгонка, полиморфные переходы (см. *Полиморфизм*) – происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул. М. к. являются частным случаем ван-дер-ваальсовых кристаллов, к к-рым относятся также цепочечные и слоистые кристаллы, где посредством ван-дер-ваальсовых сил соединены бесконечные цепи (напр., орг. полимеры) или слои (напр., графит). Структуру М. к., как и др. кристаллич. в-в, устанавливают с помощью *рентгеновского структурного анализа*; для изучения динамики молекул в М. к. используют колебат. спектроскопию и неупругое рассеяние нейтронов.

М. к. образуют орг., металлоорг., мн. комплексные соед., а также бинарные соединения типа H_2O, CO_2, HCl и др. В форме М. к. могут находиться нек-рые твердые простые в-ва (напр., H_2, галогены, N_2, O_2, S_8). Кристаллы благородных газов также молекулярные, построены из одноатомных молекул. М. к. делятся на гомомолекулярные и гетеромолекулярные. Первые состоят из одннаковых молекул, вторые – из разных. К числу гетеромол. кристаллов относятся, напр., кристаллогидраты орг. соединений, мол. комплексы типа нафталин-тетрацианоэтилен, твердые р-ры орг. в-в.

Закономерность расположения молекул в М. к. определяется пространств. группой симметрии (см. *Кристаллы*), а также перечнем и характером систем эквивалентных позиций (орбит), занятых молекулами. Наиб. распространенные структурные классы М. к.: $P2_12_12_1$, число молекул в элементарной ячейке $z = 4$ (симметрия позиции 1) для оптически активных кристаллов, построенных из асимметричных молекул с одинаковым знаком оптич. активности; $P2_1/c$, $z = 4(1)$ для кристаллич. рацематов; $P2_1/c$, $z = 2(\bar{1})$ для молекул с пентральной симметрией. В последнем случае особенно четко выражен характерный для М. к. «паркетный» способ укладки молекул. Чаще всего М. к. бывают моноклинными, ромбическими или триклинными; изредка встречаются более высокосимметричные тетрагон., гексагон. и кубич. М. к.

Обычно химически одинаковые молекулы в М. к. геометрически равны и находятся в одинаковом внеш. окружении. В этом случае М. к. наз. моносистемным. Однако известны и полисистемные М. к. (среди гомомолекулярных М. к. они составляют ~ 10%). В нек-рых полисистемных М. к. наблюдается явление контактной конформерии – сосуществование в одном кристалле закономерно чередующихся, находящихся в непосредственном контакте молекул с разл. конформацией.

Укладка молекул в М. к. осуществляется по принципу *плотной упаковки*. Стремление к плотной упаковке часто приводит к тому, что молекула в кристалле утрачивает собств. элементы симметрии (кроме центра симметрии), однако из-за слабости межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимод. по сравнению с ковалентными связями искажения собств. симметрии невелики. Типичный пример – нафталин, своб. молекула к-рого кроме центра имеет три зеркальные плоскости симметрии, но в кристалле сохраняется лишь центр – плоскости симметрии утрачиваются, что проявляется в небольших искажениях длин связей и валентных углов. Молекула с центром симметрии в кристалле практически всегда располагается в центре кристаллич. симметрии (правило центросимметричности).

Энергию кристаллич. структуры М. к., приближенно равную энтальпии сублимации, экстраполированной к абс. нулю т-р, вычисляют с помощью эмпирич. атом-атомных потенциалов (часто с учетом электростатич. взаимод. остаточных атомных зарядов). Оптим. упаковка молекул отвечает минимуму этой энергии и в простых случаях м. б. найдена расчетным путем.

Наряду с обычными ван-дер-ваальсовыми взаимод. в М. к. наблюдаются направленные межмолекулярные взаимод., к-рые могут значительно повышать абс. величину энергии кристаллич. структуры. Наиб. распространенными из таких взаимод. является водородная связь (кристаллы льда, спиртов, карбоновых к-т, аминокислот и др.). Кроме того, извест-

ны, напр., взаимод. между атомами галогенов соседних молекул, атомами металла, а также атомами металла и кислорода в хелатах. Межмолекулярные взаимод. влияют на тип упаковки молекул и часто приводят к сокращению межмол. контактов по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых атомных радиусов. Для типичных М. к. характерны низкие т-ры плавления, большие коэф. теплового расширения, большая сжимаемость, малая твердость. Большинство М. к. при комнатной т-ре – диэлектрики. У ряда М. к. (напр., орг. красителей) наблюдаются полупроводниковые св-ва.

Лит.: Китайгородский А. И., Молекулярные кристаллы, М., 1971; его же, Смешанные кристаллы, М., 1983; Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К., Строение органического вещества, [т. 1–2], М., 1980–82; Зоркий П. М., Симметрия молекул и кристаллических структур, М., 1986. *П. М. Зоркий.*

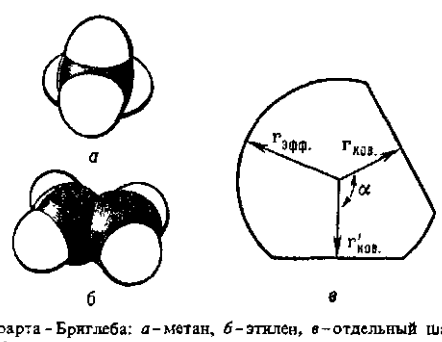
МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ МОДЕ́ЛИ, наглядное изображение молекул орг. и неорг. соединений, позволяющее судить о взаимном расположении атомов, входящих в молекулу. М. м. используют в тех случаях, когда по структурной ф-ле трудно или практически невозможно представить пространств. расположение атомов, в частности при изучении пространств. изомерии, в конформационном анализе, для оценки стерич. препятствий.

Различают два осн. типа М. м.: 1) скелетные, приближенно отражающие ориентацию валентностей, а иногда и орбиталей в пространстве, но не дающие представления об относит. размерах атомов; 2) объемные, отображающие валентные углы, ковалентные радиусы атомов и их эффективные радиусы, близкие по значениям к ван-дер-ваальсовым. К первому типу относятся известные с сер. 19 в. модели из шариков, соединенных отрезками проволоки (модели Кекуле – Вант-Гоффа).

Более совершенны модели Дрейдинга (предложены в 1959), состоящие из стальных стержней и трубок, соединенных в точке, изображающей ядро атома, под углами, равными валентным. Длины трубок и стержней пропорциональны длинам связей между атомами Н и данного элемента (0,1 нм соответствует 2,5 см). Своб. концы трубок и стержней изображают ядра атомов Н, поэтому каждый фрагмент в отдельности является моделью молекулы простейшего водородного соед. данного элемента (CH_4, NH_3, H_2O, H_2S и т. д.). Для сборки модели более сложного соед. стержень одного фрагмента вставляют в трубку другого; благодаря ограничит. устройству расстояние между их центрами пропорционально соответствующему межатомному расстоянию. Модели Дрейдинга верно отражают межатомные расстояния и валентные углы в молекулах. Они позволяют имитировать внутр. вращение, оценивать энергетич. выгодность разл. конформаций, измерять расстояния между непосредственно не связанными атомами. Модели Дрейдинга особенно широко употребляют при изучении стереохимии полициклич. систем типа стероидов. По тому же принципу сконструированы модели Физера, изготовляемые из пластмассы; из-за более крупного масштаба (0,1 нм соответствует 5 см) они преим. используются при лекционных демонстрациях.

Разновидность скелетных М. м. – орбитальные модели, дающие представления об атомных и мол. орбиталях. Одни из наиб. известных моделей такого типа – каркасные модели FMM (Framework Molecular Models). Их собирают из металлич. узлов (кластеров) трех типов, соответствующих sp^3-, sp^2- и *sp*-гибридизации. Узлы соединяются между собой пластмассовыми трубочками; при этом короткие штырьки, не использованные для мех. связывания кластеров, имитируют расположение *p*-орбиталей (в случае sp^2- и *sp*-гибридизованных атомов). Существуют орбитально-лопастные модели, в к-рых атомные орбитали имитируются объемными фрагментами, напоминающими по форме шары или неправильные эллипсоиды. Подобные модели особенно полезны при изучении р-ций, регулируемых правилами орбитальной симметрии. Мол. π-орбитали м. б. представлены отрезками трубочек.

Объемные модели, правильно передающие размеры и форму молекул, были разработаны в 1934 Г. Стюартом и позднее усовершенствованы Г. Бриглебом (рис., *а, б*). Каждый фрагмент, изображающий атом определенного элемента, в моделях Стюарта представляет собой шаровой сегмент, причем радиус шара пропорционален эффективному радиусу атома ($r_{эфф}$), а расстояние от центра шара до плоскости среза – ковалентному радиусу ($r_{ков}$). В случае многовалентных атомов делают соответствующее число срезов, причем угол α между перпендикулярами из центра шара на плоскость среза равен валентному (рис., *в*). По предложению Г. Бриглеба для атомов, соединенных кратными связями, сегменты изготовляют не из шаров, а из эллипсоидов, бо́льшая полуось к-рых соответствует эффективному радиусу, обусловленному наличием π-электронного, а малая – σ-электронного облака. Модели изготовляют обычно из пластмассы, окрашенной в цвета, установленные для каждого элемента (С – черный, Н – белый, О – красный, N – синий, S – желтый и т. д.). При сборке моделей сегменты соединяют между собой по плоскостям срезов, причем в случае простых связей сегменты могут вращаться один относительно другого. Модели Стюарта – Бриглеба верно передают валентные углы, межатомные расстояния и эффективные радиусы; они позволяют измерять расстояния между разл. атомами и группами (0,1 нм соответствует 1,5 см). Эффективные радиусы, принятые в моделях Стюарта – Бриглеба, на 10–15% меньше ван-дер-ваальсовых радиусов, получаемых из кристаллографич. данных. Это связано с тем, что модели предназначены для рассмотрения стерич. эффектов в молекуле, находящейся при обычных условиях, а не при т-ре абс. нуля.



Модели Стюарта – Бриглеба: *а* – метан, *б* – этилен, *в* – отдельный шаровой сегмент в разрезе

Известны объемные М. м., отличающиеся от описанных выше масштабом, раскраской и нек-рыми конструктивными особенностями. Так, модели Фишера – Хиршфельдера – Тейлора и модели «Эугон» близки к моделям Стюарта в их первоначальном варианте, но выполняют их в масштабе 0,1 нм – 1 см. Модели CPK (Corey – Pauling – Koltun, Кори – Полинг – Колтун) делают пустотелыми в масштабе 0,1 нм – 1,25 см. Они отличаются особо прочным креплением сегментов и наиб. удобны для построения моделей макромолекул, напр. нуклеиновых к-т, пептидов, белков. Модели Хартли – Робинсона («модели Курто») благодаря эластичному соединению сегментов с помощью спец. кнопок с резиновыми прокладками позволяют собирать модели напряженных молекул, в к-рых валентный угол существенно отличается от стандартного, что дает возможность иметь в наборе меньше типов сегментов, чем в моделях Стюарта – Бриглеба. Такие же возможности дают и модели Стюарта – Бриглеба, изготовленные из резины. Предложены объемные модели, отличающиеся от описанных выше тем, что в них пустотелые сферич. сегменты не соединяются между собой по плоскостям среза, а укрепляются на сферич. пов-сти других сегментов. Это позволяет изображать различные орг. соед. с помощью малого числа типов сегментов, однако точность передачи валентных углов, межатомных расстояний и эффективных радиусов

ниже, чем при использовании моделей Стюарта – Бриглеба или СРК.

Лит.: Илиел Э., Стереохимия соединений углерода, пер. с англ., М., 1965, с. 20–21; Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, 3 изд., Л., 1968, с. 122–27; Потапов В. М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988, с. 9–14; Houben – Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 3, Tl 1, Stuttg., 1955; Vögtle F., Neumann P., «Chem. Ztg», 1974, Jahrg. 98, № 8, S. 375–86.

Л. И. Беленький.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, то же, что *молекулярные комплексы.*

МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ СПЕ́КТРЫ, спектры испускания и поглощения электромагн. излучения и комбинац. рассеяния света, принадлежащие свободным или слабо связанным молекулам. Имеют вид совокупности полос (линий) в рентгеновской, УФ, видимой, ИК и радиоволновой (в т. ч. микроволновой) областях спектра. Положение полос (линий) в спектрах испускания (эмиссионных М. с.) и поглощения (абсорбционных М. с.) характеризуется частотами ν (длинами волн $\lambda = c/\nu$, где c – скорость света) и волновыми числами $\tilde{\nu} = 1/\lambda$; оно определяется разностью энергий E' и E'' тех состояний молекулы, между к-рыми происходит квантовый переход:

$$h\nu = E'' - E'$$

(h – постоянная Планка). При комбинац. рассеянии величина $h\nu$ равна разности энергий падающих и рассеянных фотонов. Интенсивность подос (линий) связана с кол-вом (концентрацией) молекул данного вида, заселенностью уровней энергии E' и E'' и вероятностью соответствующего перехода.

Вероятность переходов с испусканием или поглощением излучения определяется прежде всего квадратом матричного элемента электрич. дипольного момента перехода, а при более точном рассмотрении – и квадратами матричных элементов магн. и электрич. квадрупольного моментов молекулы (см. *Квантовые переходы*). При комбинац. рассеянии света вероятность перехода связана с матричным элементом наведенного (индуцированного) дипольного момента перехода молекулы, т. е. с матричным элементом *поляризуемости* молекулы.

Состояния мол. систем, переходы между к-рыми проявляются в виде тех или иных М. с., имеют разную природу и сильно различаются по энергии. Уровни энергии нек-рых видов расположены далеко друг от друга, так что при переходах молекула поглощает или испускает высокочастотное излучение. Расстояние между уровнями др. природы бывает мало, а в нек-рых случаях в отсутствие внеш. поля уровни сливаются (вырождаются). При малых разностях энергий переходы наблюдаются в низкочастотной области. Напр., ядра атомов нек-рых элементов обладают собств. магн. моментом и электрич. квадрупольным моментом, связанным со спином. Электроны также имеют магн. момент, связанный с их спином. В отсутствие внеш. поля ориентации магн. моментов произвольны, т. е. они не квантуются и соответствующие энергетич. состояния вырождены. При наложении внеш. постоянного магн. поля происходит снятие вырождения и возможны переходы между уровнями энергии, наблюдаемые в радиочастотной области спектра. Так возникают спектры ЯМР и ЭПР (см. *Ядерный магнитный резонанс, Электронный парамагнитный резонанс*).

У ядер с отличным от нуля электрич. квадрупольным моментом в неоднородном электрич. поле, создаваемом их окружением в молекуле, возможны различающиеся уровни энергии квадрупольного взаимод. при отсутствии внеш. постоянного поля. Переходы между этими уровнями дают спектры ЯКР (см. *Ядерный квадрупольный резонанс*). Спектры ядерного гамма-резонанса связаны с переходами ядер нек-рых изотопов между их основным и возбужденными состояниями, а параметры этих спектров также зависят от окружения ядер в молекуле (см. *Мёссбауэровская спектроскопия*).

Распределение по кинетич. энергиям электронов, испускаемых мол. системами в результате облучения рентгеновским или жестким УФ излучением, дает *рентгеноэлектронная спектроскопия* и *фотоэлектронная спектроскопия*. Дополнит. процессы в мол. системе, вызванные первоначальным возбуждением, приводят к появлению и др. спектров. Так, оже-спектры возникают в результате релаксац. захвата электрона с внеш. оболочки к.-л. атома на вакантную внутр. оболочку, а высвободившаяся энергия превращ. в кинетич. энергию др. электрона внеш. оболочки, испускаемого атомом. При этом осуществляется квантовый переход из некрого состояния нейтральной молекулы в состояние мол. иона (см. *Оже-спектроскопия*).

Традиционно к собственно М. с. относят лишь спектры, связанные с оптич. переходами между электронно-колебательно-вращат. уровнями энергии молекулы, связанными с тремя осн. типами энергетич. уровней молекулы – электронными $E_{эл}$, колебательными $E_{кол}$ и вращательными $E_{вр}$, соответствующими трем типам внутр. движения в молекуле. За $E_{эл}$ принимают энергию равновесной конфигурации молекулы в данном электронном состоянии. Набор возможных электронных состояний молекулы определяется св-вами ее электронной оболочки и симметрией. Колебат. движения ядер в молекуле относительно их равновесного положения в каждом электронном состоянии квантуются так, что при нескольких колебат. степенях свободы образуется сложная система колебат. уровней энергии $E_{кол}$. Вращение молекулы в целом как жесткой системы связанных ядер характеризуется вращат. моментом кол-ва движения, к-рый квантуется, образуя вращат. состояния (вращат. уровни энергии) $E_{вр}$. Обычно энергия электронных переходов порядка неск. эВ, колебательных – $10^{-2} \ldots 10^{-1}$ эВ, вращательных – $10^{-5} \ldots 10^{-3}$ эВ.

В зависимости от того, между какими уровнями энергии происходят переходы с испусканием, поглощением или комбинац. рассеянием электромагн. излучения – электронными, колебат. или вращательными, различают электронные, колебат. и вращательные М. с. В статьях *Электронные спектры, Колебательные спектры, Вращательные спектры* приведены сведения о соответствующих состояниях молекул, правилах отбора для квантовых переходов, методах мол. спектроскопии, а также о том, какие характеристики молекул м. б. получены из М. с.: св-ва и симметрия электронных состояний, колебат. постоянные, энергия диссоциации, симметрия молекулы, вращат. постоянные, моменты инерции, геом. параметры, электрич. дипольные моменты, данные о строении и внутр. силовых полях и т. п. Электронные спектры поглощения и люминесценции в видимой и УФ областях дают информацию о распределении электронной плотности в основном и возбужденном состояниях. Абсорбционную и люминесцентную спектроскопии широко применяют как высокочувствит. аналит. методы, особенно при исследовании р-ров. Колебательные М. с., т. е. ИК и КР спектры, используют для идентификации, определения структуры хим. соед., для количеств. анализа, в исследованиях хим. кинетики, адсорбции, катализа и т. д. Получаемые из М. с. данные необходимы для статистич. расчетов термодинамич. ф-ций в-в и равновесий в газовой фазе. Они важны для теоретич. химии, в частности для квантовой химии. Из М. с. получают информацию о межмол. взаимодействиях в конденсир. фазах, структуре мол. кристаллов и др. Спектры ЯМР, ЭПР, ЯКР, рентгено- и фотоэлектронные, оже-спектры, рентгеновские спектры поглощения и спектры рентгеновской флуоресценции, мёссбауэровские спектры и нек-рые др. также несут важную информацию о строении и св-вах молекул, характере хим. связи, распределении электронной плотности и т. п.

Лит.: Ельяшевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1969; Вилков Л. В., Пентин Ю. А., Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия, М., 1987; их же, Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы, М., 1989.

Ю. А. Пентин.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫЙ АНА́ЛИЗ, установление качеств. и количеств. состава хим. соед. и их смесей.

При качеств. анализе смеси хим. соед. обычно предварительно разделяют разл. методами (хроматографией, ректификацией, кристаллизацией, экстракцией, осаждением,

термич. диффузией и др.); затем для разделенных в-в определяют т. наз. интегральные мол. признаки, к к-рым относятся мол. масса, суммарный элементный состав, плотность, р-римость, т-ры фазовых переходов, показатели преломления, потенциалы ионизации, а также спектры поглощения электромагн. излучения, масс-спектры и т. п. Эти характеристики хим. соед. сопоставляют с соответствующими константами и спектрами образцов сравнения, устанавливают отсутствие депрессии (понижение и увеличение интервала) т-ры плавления смеси идентифицируемого соед. и эталонного в-ва (т. е. известного в-ва, отождествляемого с исследуемым). Часто определяют хроматографич. характеристики в-в (индексы удерживания, объемы удерживания и др.); при этом одновременно идеитифицируемое в-во отделяется от др. компонентов смеси. Идентификацию можно считать достоверной только в том случае, если совпадают неск. характеристик и констант идентифицируемого и эталонного в-в. Наиб. эффективны комбинир. методы: хромато-масс-спектрометрия, сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, сочетание газо-жидкостной или жидкостной хроматографии и ИК спектроскопии с использованием преобразования Фурье и др. Соответствующие приборы снабжают микропроцессорами и соединяют с ЭВМ, содержащими банки спектральных и др. аналит. данных. При качеств. М. а. смеси в-в без предварит. разделения хим. соединения обнаруживают по характерным хим. р-циям, спектрам поглощения, масс-спектрами и т. п. (см. *Качественный анализ*).

Количеств. М. а. основан на измерении величин, зависящих от кол-ва или концентрации определяемого хим. соед.,– плотности, мол. массы, теплопроводности, интенсивности поглощения или испускания электромагн. излучения и т. д. Наиб. распространены разл. хроматографич. методы с использованием разнообразных детекторов. Для количеств. анализа смесей орг. в-в (в частности, углеводородов) успешно применяют масс-спектрометрию и хромато-масс-спектрометрию.

Иногда под М. а. понимают только установление строения хим. соединений. При этом сначала определяют его эмпирич. ф-лу по данным качеств. и количеств. элементного анализа. Эмпирич. ф-лу и мол. массу соединения можно также определить масс-спектрометрически, напр. с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (погрешности измерсния масс ионов 10^{-4}–10^{-5} атомных единиц). Спектроскопия в видимой и УФ областях позволяет установить класс (тип) соединения, наличие в его молекуле хромофоров. С помощью ИК спектроскопии осуществляют функцион. анализ в-в. Большой объем информации о строении хим. соединения дает спектроскопия ЯМР и масс-спектрометрия. Совместное употребление данных ЯМР, оптических и масс-спектров в подавляющем большинстве случаев позволяет однозначно установить строение хим. соединения. Дополнительно используют рентгеноструктурный анализ, рентгеноэлектронную спектроскопию и др. методы. Автоматизир. системы установления строения орг. в-в включают помимо набора спектральных, хроматографич. и комбинир. приборов также ЭВМ, банки спектральных данных и пакеты программ для ЭВМ, позволяющие обрабатывать полученные спектры, сравнивать их с данными банков, устанавливать и использовать спектрально-структурные корреляции и т. п.

Лит.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, пер. с англ., кн. 1–2, М., 1967; Ульянов Г. П. [и др.], «Вестник АН СССР», 1978, № 3, с. 32–44; Полякова А. А., Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений, М., 1983.

Б. Н. Колоколов, А. А. Полякова.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫХ ОРБИТА́ЛЕЙ МЕ́ТОДЫ, приближенные квантовохим. методы расчета волновых ф-ций, энергетич. уровней и св-в молекул. Основаны на том, что для каждого из электронных состояний молекулы как многоэлектронной системы полная волновая ф-ция составляется из произведений волновых ф-ций электронов (мол. орбиталей) в соответствии с электронной конфигурацией системы, т. е. с учетом чисел заполнения (1 или 2). Числа заполнения при этом показывают, сколько электронов – один или два – занимают данную орбиталь, так что данная орбиталь входит в произведение один или два раза. Поскольку, согласно *Паули принципу*, полная волновая ф-ция системы электронов должна быть антисимметрична относительно перестановок индексов (номеров) электронов, ее представляют в виде определителя (или линейной комбинации неск. определителей), построенного из мол. спин-орбиталей и называемого определителем Слейтера (Слэтера).

Пусть, напр., система из трех электронов имеет электронную конфигурацию $(\varphi_1)^2(\varphi_2)^1$, где φ_1 и φ_2 – мол. орбитали, а верх. индексы 1 и 2 – числа заполнения. Такой конфигурации отвечает набор спин-орбиталей $\varphi_1\alpha$, $\varphi_1\beta$, $\varphi_2\alpha$, $\varphi_2\beta$, из к-рых м. б. построены две волновые ф-ции системы в виде определителей Слейтера ψ_1 и ψ_2:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\alpha(2) & \varphi_1\alpha(3) \\ \varphi_1\beta(1) & \varphi_1\beta(2) & \varphi_1\beta(3) \\ \varphi_2\alpha(1) & \varphi_2\alpha(2) & \varphi_2\alpha(3) \end{vmatrix}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\alpha(2) & \varphi_1\alpha(3) \\ \varphi_1\beta(1) & \varphi_1\beta(2) & \varphi_1\beta(3) \\ \varphi_2\beta(1) & \varphi_2\beta(2) & \varphi_2\beta(3) \end{vmatrix}$$

Число в скобках у спин-орбитали указывает номер электрона, от пространств. переменных и спина к-рого зависит эта спин-орбиталь. Множитель $1/\sqrt{6}$ перед определителями выбран так, чтобы ф-ции ψ_1 и ψ_2 были нормированы на единицу при нормированных и взаимно ортогональных мол. орбиталях φ_1 и φ_2.

Волновые ф-ции в М. о. м. обычно выбираются так, чтобы они отвечали т. наз. чистым спиновым состояниям, т. е. были собств. ф-циями для операторов квадрата спина системы S^2 и проекции спина на выбранную ось S_z. Так, записанные выше ф-ции ψ_1 и ψ_2 являются собств. ф-циями для S^2 с одним и тем же собств. значением $^1/_2(^1/_2+1)\hbar^2$ и для S_z с собств. значениями $^1/_2\hbar$ и $-^1/_2\hbar$ соотв. ($\hbar$ – постоянная Планка). Как правило, основные состояния стабильных многоэлектронных систем с четным числом электронов синглетны, т. е. отвечают собств. значениям операторов S^2 и S_z, равным нулю. В этом случае волновая ф-ция системы м. б. представлена одним определителем, причем каждая мол. орбиталь обязательно входит в него дважды: со спин-функцией α и со спин-функцией β, так что число заполнения каждой мол. орбитали равно 2. Иначе говоря, у таких систем имеется замкнутая электронная оболочка из двукратно заполненных мол. орбиталей. Оболочкой при этом наз. совокупность орбиталей, вырожденных по к.-л. причине. Напр., в случае многоэлектронного атома – это совокупность орбиталей с одним и тем же главным и одним и тем же орбитальным квантовыми числами, но с разными магнитным и спиновым квантовыми числами; замкнутой оболочкой обычно наз. как полностью заполненную оболочку, так и все множество полностью заполненных оболочек. Так, для атома Ne замкнутая оболочка $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, где $1s$, $2s$, $2p \equiv \{2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ – символы атомных орбиталей, включает полностью заполненные оболочки $(1s)^2$, $(2s)^2$ и $(2p)^6$; для молекулы Li_2 в основном состоянии замкнутая оболочка $(1\sigma_g)^2\,(1\sigma_u)^2\,(2\sigma_g)^2$, где $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$ – символы мол. орбиталей.

При построении волновых ф-ций молекулы М. о. м. часто учитывают т. наз. условие симметрии: если конфигурация ядер симметрична и при определенных операциях симметрии (поворотах, отражениях в плоскости и др.) остается без изменений, то многоэлектронная волновая ф-ция должна при таких преобразованиях меняться с учетом этой симметрии (другими словами, преобразовываться по одному из неприводимых представлений той точечной группы, операции симметрии к-рой оставляют конфигурацию ядер без изменений). Двухатомные молекулы всегда обладают осевой симметрией, тогда как для многоатомных молекул симметрия отсутствует, как только ядерная конфигурация претерпевает несимметричное смещение от симметричной

конфигурации. Равновесные ядерные конфигурации часто обладают определенной симметрией и для них М. о. м. требуют соблюдения условий симметрии. Конкретные проявления условий симметрии состоят в том, что для невырожденных электронных состояний молекулы мол. орбитали, из к-рых составляют определители, всегда м. б. выбраны так, чтобы они преобразовывались по неприводимым представлениям точечной группы симметрии ядерной конфигурации. В этих случаях говорят, что мол. орбитали относятся к определенным типам симметрии (см. *Симметрия молекул*).

Различие вариантов М. о. м. определяется теми дополнит. требованиями, к-рые вводятся при поиске оптимальных мол. орбиталей. В самом общем случае эти орбитали выбирают так, чтобы удовлетворялся лишь вариационный принцип квантовой механики (см. *Вариационный метод*).

Метод Хартри–Фока (метод самосогласованного поля). Орбитали φ_i, отвечающие миним. значению энергии E мол. системы, удовлетворяют уравнениям Хартри–Фока, каждое из к-рых представляет собой одноэлектронное ур-ние типа ур-ния Шрёдингера с нек-рым эффективным одноэлектронным оператором, наз. фокианом (обозначается F). В простейшем случае, когда число электронов N четное и все орбитали φ_i ($i = 1, 2, \ldots, N/2$) дважды заняты, ур-ния Хартри–Фока имеют вид:

$$F\varphi_i(1) \equiv \{h + \sum_{m=1}^{N/2} [2J_m(1) - K_m(1)]\}\,\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1). \quad (1)$$

Фокиан F имеет смысл оператора Гамильтона для электрона 1, находящегося в поле ядер и усредненном поле всех остальных электронов молекулы. Он состоит из одноэлектронного оператора h, равного сумме оператора кинетич. энергии электрона 1 и оператора потенц. энергии его взаимод. со всеми ядрами, а также из суммы операторов $(2J_m - K_m)$, определяющих взаимод. рассматриваемого электрона 1 с усредненным полем остальных электронов. Действие операторов J_m и K_m на мол. орбиталь φ_i определяется соотношениями

$$J_m\varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_m^*(2)\,\varphi_m(2)}{r_{12}}\,d\tau_2 \cdot \varphi_i(1), \quad (2а)$$

$$K_m\varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_m^*(2)\,\varphi_i(2)}{r_{12}}\,d\tau_2 \cdot \varphi_m(1), \quad (2б)$$

причем r_{12} есть расстояние между электроном 1 и к.-л. из остальных электронов, по переменным к-рого проводится интегрирование ($dx_2dy_2dz_2 \equiv d\tau_2$). Ф-ция φ_m принадлежит к набору занятых орбиталей φ_i, а φ_m^* – комплексно ей сопряженная. Интеграл в соотношении (2а) имеет смысл кулоновского потенциала в точке, где находится электрон 1, создаваемого усредненным по всему пространству распределением заряда электрона 2 с плотностью $\rho_m(2) = \varphi_m^*(2)\,\varphi_m(2)$. По этой причине операторы J_m наз. кулоновскими. Интеграл в соотношении (2б) сложнее по своей структуре: он получается, если в первом соотношении произвести обмен местами ф-ций φ_m и φ_i с одновременной заменой их аргументов. Операторы K_m наз. обменными.

Величины ε_i, фигурирующие в (1) как собственные значения фокиана F, носят назв. орбитальных энергий. Они определяют вертикальные потенциалы ионизации исходной мол. системы в рассматриваемом приближении (см. *Купманса теорема*). Орбитальные энергии широко используются при интерпретации фото- и рентгеноэлектронных спектров, в к-рых каждая полоса примерно отвечает потенциалу ионизации при удалении электрона с той или иной мол. орбитали. Орбитали φ_i, получаемые при решении ур-ний Хартри–Фока, обычно наз. каноническими. Те из них, к-рые используются при построении многоэлектронной волновой ф-ции, т. е. входят в нее с числами заполнения 1 или 2, наз. занятыми орбиталями. Те же, к-рые не используются при конструировании волновой ф-ции данного состояния системы, наз. виртуальными (свободными).

С помощью занятых орбиталей определяется не только полная многоэлектронная волновая ф-ция, но и все характеристики молекулы, к-рые м. б. вычислены с этой ф-цией. В частности, электронная плотность в точке с радиусом-вектором $\boldsymbol{r}$ равна:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i n_i |\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2, \quad (3)$$

где n_i – числа заполнения орбиталей φ_i. Спиновая плотность

$$\rho_-(\boldsymbol{r}) = \sum_i n_{i\alpha} |\varphi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})|^2 - \sum_j n_{j\beta} |\varphi_{j\beta}(\boldsymbol{r})|^2,$$

где $n_{i\alpha}$ и $n_{j\beta}$ – числа заполнения орбиталей $\varphi_{i\alpha}$ и $\varphi_{j\beta}$, входящих в волновую ф-цию со спин-функциями α и β соответственно. Аналогичные соотношения можно написать и для др. величин (дипольного момента молекулы, поляризуемости и т. п.).

Решают ур-ния Хартри–Фока, напр. ур-ния типа (1), обычно итерационным путем: выбирают на основе к.-л. соображений начальные ф-ции (нулевое приближение) φ_i^0, с ними определяют операторы J_m^0 и K_m^0, затем решают ур-ния Хартри–Фока (1) и находят ф-ции $\varphi_i^{(1)}$ первого приближения, исходные для след. шага итераций. Если в итоге получают одни и те же ф-ции как под символами интегралов в операторах J_m и K_m, так и в качестве решений (итерации сходятся), то на этом расчет заканчивается. Решение ур-ний на конечном шаге итераций является «согласованным с полем потенциала», к-рое определяется кулоновскими и обменными операторами. Такое поле получило назв. самосогласованного, а сам метод Хартри–Фока (во всем многообразии его вариантов) – метода самосогласованного поля (ССП).

Метод самосогласованного поля с молекулярными орбиталями в форме линейной комбинации атомных орбиталей. Для молекулы указанная итерационная процедура оказывается весьма трудоемкой. Задачу упрощают введением для орбиталей φ_i приближенного представления в виде линейной комбинации тех или иных базисных ф-ций χ_ν ($\nu = 1, 2, \ldots, M$):

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^{M} \chi_\nu c_{\nu i}.$$

В этом случае неизвестными оказываются лишь численные коэффициенты $c_{\nu i}$. Обычно в качестве известных базисных ф-ций выбирают атомные орбитали, каждая из к-рых центрирована на к.-л. из ядер молекулы. Получаемые на основе вариационного принципа ур-ния для определения коэффициентов $c_{\nu i}$ аналогичны ур-ниям Хартри–Фока (и носят обычно то же самое название), однако с вычислит. точки зрения они гораздо проще. При итерационном решении на каждом шаге итераций они сводятся к системе линейных однородных ур-ний относительно $c_{\nu i}$ как неизвестных величин, тогда как коэффициентами служат величины

$$F_{\mu\nu} = \langle\chi_\mu|F|\chi_\nu\rangle = \int\chi_\mu^*(1)\,F(1)\,\chi_\nu(1)\,d\tau_1,$$

наз. матричными элементами фокиана, а также интегралы перекрывания

$$S_{\mu\nu} = \int\chi_\mu^*(1)\chi_\nu(1)\,d\tau_1.$$

Для всех величин, характеризующих мол. систему, напр. для ее полной энергии, дипольного момента, получаются выражения, содержащие коэффициенты $c_{\nu i}$. Так, для электронной плотности получается вместо (3) след. выражение:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}\chi_\mu^*(\boldsymbol{r})\,\chi_\nu(\boldsymbol{r}),$$

где $P_{\mu\nu} = \sum n_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}$. Если рассматривать область пространства вблизи данного ядра А, то электронная плотность в этой

области будет в осн. пропорциональна величинам $P_{\mu\mu}$ при условии, что ф-ция $\chi_\mu(r)$ центрирована у этого ядра. Поэтому величины $P_{\mu\mu}$ могут служить мерой электронной плотности, соотносимой с орбиталями χ_μ у ядра A, а величины $\sum P_{\mu\mu}$ при суммировании по индексам орбиталей, центрированных у определенного ядра, могут служить эффективными электронными зарядами на атомах в молекулах. Аналогично для атомов, между к-рыми имеется хим. связь, величины $\sum P_{\mu\nu}$ (μ относится к ядру A, ν – к ядру B) пропорциональны электроиной плотности в области между ядрами. По этой причине $P_{\mu\nu}$ часто наз. порядками связей. Сопоставление зарядов на атомах в разл. молекулах, а также порядков связей между одними и теми же парами атомов служит для выяснения качеств. картины перераспределения электроиной плотности при переходе от одной молекулы к другой, а также при изменении состояния молекулы. В зависимости от конкретной задачи бывают удобны и другие определения зарядов на атомах и порядков связей (напр., заселенности по Малликену, индексы Вайберга).

При использовании в качестве базисных ф-ций атомных орбиталей метод Хартри – Фока часто наз. методом самосогласованного поля с мол. орбиталями в форме линейной комбинации атомных орбиталей (ССП МО ЛКАО) (т. е. для мол. орбиталей вводится *ЛКАО-приближение*). Именно этот вариант метода Хартри – Фока является пока основным при квантовохим. изучении многоатомных молекул. Его достоинства – простота интерпретации и наглядность получаемых результатов. Существ. недостаток – большое число подлежащих вычислению мол. интегралов; их число увеличивается пропорционально M^4, где M – число базисных ф-ций (размерность базиса). Чтобы облегчить вычисления, вводят ряд дополнит. предположений, имеющих, как правило, четкое физ. обоснование. Однако эти предположения обычно настолько сильно упрощают задачу, что сохраняется лишь общая структура ее решения в хартри-фоковском приближении. Для получения количеств. заключений эти упрощения приходится хотя бы частично компенсировать тем, что отдельные мол. интегралы либо их комбинации не вычисляются, а принимаются за параметры. Значения этих параметров определяют для нек-рых молекул по набору эксперим. данных (напр., энтальпий образования, частот квантовых переходов), после чего их используют в качестве известных величин при расчетах др. молекул. Такие М. о. м. наз. *полуэмпирическими методами*.

Корреляционные диаграммы. Орбитальная симметрия. Качеств. анализ системы мол. орбиталей и орбитальных энергий на основе М. о. м. позволил сформулировать ряд фундам. положений соврем. теорстич. химии. При непрерывном изменении параметров геом. конфигурации молекул мол. орбитали и орбитальные энергии также меняются непрерывно. Это позволяет построить т. наз. корреляционные диаграммы, показывающие, как меняются, напр., орбитальные энергии по мере сближения атомов, образующих молекулу, от больших до равновесных межъядерных расстояний и далее – до слияния ядер в единую систему с суммарным зарядом, отвечающим объединенному атому. Можно также проследить, как меняются мол. орбитали и *гибридизация атомных орбиталей*, а также орбитальные энергии и числа заполнения орбиталей при изменении валентного угла в трехатомных молекулах и т. п. Такое рассмотрение во мн. случаях позволяет предсказать наиб. вероятную равновесную геом. конфигурацию молекулы и качественно объяснить эксперим. закономерности по изменению геом. конфигурации в рядах однотипных молекул. При построении корреляционных диаграмм важно иметь в виду, что сохранение симметрии молекулы при изменении ее геом. конфигурации влечет за собой сохранение и типов симметрии отдельных орбиталей (т. наз. правило сохранения орбитальной симметрии). При этом кривые изменения орбитальных энергий для орбиталей одинакового типа симметрии на корреляционных диаграммах пересекаться не могут (правило неиересечения). Учет этих правил в орг. химии позволяет предсказать, в каких р-циях энергия активации будет велика, а в каких – мала, какой механизм активации молекул – термический или фотохимический – более предпочтителен для данной р-ции и т. п. (см. *Вудворда – Хофмана правила*).

Отиосит. простота учета симметрии мол. орбиталей и определяемых этой симметрией особенностей св-в молекул является существ. достоинством М. о. м. Именно учет симметрии мол. орбиталей позволил ввести *π-электронное приближение* и для мн. сопряженных и ароматич. систем ограничиться анализом π-электронной подсистемы в рамках простейшего из М. о. м. – метода Хюккеля. Для расчетов спектральных св-в высокосимметричных молекул неорг. соед. используют созданные на основе учета симметрии мол. орбиталей *кристаллического поля теорию* и *поля лигандов теорию*.

Молекулярно-орбитальный подход оказался плодотворным также для анализа электронных спектров молекул и отнесения полос к определенным квантовым переходам. Поскольку этот подход позволяет рассматривать отдельные орбитали, а не полную волновую ф-цию многоэлектронной молекулы, то можно выделить именно ту часть волновой ф-ции, к-рая меняется при электронном переходе, ионизации, в ходе хим. р-ции и т. д., и рассматривать далее только эту часть. В частности, если нредположить, что при хим. превращениях достигается макс. перекрывание высших занятых мол. орбиталей одной молекулы и низших вакантных мол. орбиталей другой, то при простейшем качеств. анализе реакц. способности возможно ограничиться рассмотрением только этих орбиталей (К. Фукун, 1952). Условие макс. перекрывания высшей занятой мол. орбитали нафталина и низшей свободной мол. орбитали NO_2^+ позволило объяснить преим. нитрование нафталина в α-положение. В случае мономол. р-ций молекулу условно делят на две части, одна из к-рых включает высшие занятые мол. орбитали, а другая – низшие вакантные мол. орбитали (подробнее см. в ст. *Граничных орбиталей теория*).

Подобные же соображения используются в теории возмущений мол. орбиталей, развитой М. Дьюаром (1952). В этой теории первоначально в π-электронном приближении рассматривалась энергия двух реагирующих неполярных молекул на основе выражения второго порядка теории возмущений, в к-ром осн. вклады, как правило, дают лишь слагаемые, включающие высшие занятые и низшие свободные мол. орбитали реагирующих молекул. Простейшим примером является взаимод. акцептора электронов A (напр., BH_3) с донором электронов D (напр., NH_3), приводящее к образованию комплекса с переносом заряда: для такой системы осн. вклад в энергию взаимод. дает тот член в выражении для энергии, к-рый зависит от орбитальных энергий двух орбиталей: высшей занятой D и низшей свободной A. Разработаны и развиваются т. наз. методы функционалов плотности, к-рые базируются на том, что по крайней мере для основного состояния молекулы энергия есть функционал электронной плотности. В приближении Хартри – Фока эта энергия представляет собой функционал всего лишь высшей занятой мол. орбитали.

Локализация молекулярных орбиталей. Долгое время считалось, что молекулярно-орбитальный подход имеет существ. недостаток: мол. орбитали в большинстве случаев не локализованы. Электронная плотность, отвечающая каждой орбитали, более или менее равномерно распределена по всему объему молекулы. Классич. теория хим. строения оперирует более локальными по своей природе образами: атомы в молекулах, хим. связи, функц. группы и т. п. Переход от одной картины к другой легко, однако, осуществить, если в волновой ф-ции, представляемой М. о. м. в виде определителя, выполнить такое линейное преобразование канонич. орбиталей друг через друга (без к.-л. изменения полной волновой ф-ции в целом), к-рое приводит к локализованным орбиталям. Эти орбитали, как показали многочисленные расчеты, хорошо соответствуют отдельным двух- или трехцентровым связям, неподеленным парам электронов, остовным электронам и т. п. При таком подходе отчет-

ливо выделяются валентные орбитали, существенно меняющиеся при изменении геом. конфигурации молекулы, и практически не меняющиеся остовные орбитали. При дальнейших упрощенных подходах можно ограничиться опять-таки рассмотрением только валентных орбиталей (работать в валентном приближении). Локализованные орбитали часто имеют практически одну и ту же форму в разл. молекулах при условии, что локальная геом. конфигурация молекул, к к-рым относятся эти локализованные орбитали, примерно одна и та же. Таковы, напр., локализованные орбитали С—Н связей в алканах, локализованные орбитали функц. групп COOH, NH_2 и др. На основе представлений о локализованных орбиталях можно рассматривать закономерности, связанные с локальными фрагментами молекул, в т. ч. с выделением функц. групп.

Наиб. существ. недостаток М. о. м.–то, что они не учитывают электронной корреляции, т. е. взаимной согласованности пространств. распределения электронов в многоэлектронной мол. системе. Без учета электронной корреляции получается, что даже качеств. рассмотрение может дать неправильные результаты для мн. возбужденных состояний молекул, в частности при достаточно близко расположенных по энергии двух или большего числа электронных состояний для определенных геом. конфигураций ядер. При решении подобных задач приходится отказываться от молекулярно-орбитальной картины и переходить к более сложному описанию, напр. с помощью *конфигурационного взаимодействия метода* или др. *неэмпирических методов* квантовой химии.

Лит.: Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К., Химическая связь, К., 1975; Краснов К. С., Молекулы и химическая связь, М., 1977; Пирсон П., Правила симметрии в химических реакциях, пер. с англ., М., 1979; Фудзинага С., Метод молекулярных орбиталей, пер. с япон., М., 1983.

Н. Ф. Степанов.

МОЛЕКУЛЯ́РНЫХ ПУЧКО́В МЕ́ТОД, используется для изучения взаимодействий атомов и молекул в условиях их однократных (единичных) столкновений (упругих, неупругих и сопровождающихся хим. р-цией), а также для исследования св-в изолир. атомов и молекул, взаимод. газовых потоков с пов-стью твердого тела, эпитаксиального наращивания тонких пленок и т. п. Основан на создании молекулярных пучков – направленных потоков атомов, молекул, радикалов, др. нейтральных частиц, движущихся в высоком вакууме практически без взаимод. между собой. Мол. пучки характеризуются распределением частиц по скоростям и внутр. степеням свободы, интенсивностью (числом частиц, прошедших через телесный угол за секунду), средней скоростью частиц и их кинетич. т-рами. Св-ва мол. пучков зависят от методов их получения.

Источники. Наиб. применение имеют мол. пучки, получаемые в эффузионных и газодинамич. источниках. В эффузионном источнике пучок формируется при помощи диафрагм, вырезающих часть потока газа, истекающего из камеры в вакуум через небольшое отверстие. Диаметр отверстия D и давление в камере подбирают таким образом, чтобы выполнялось условие: число Кнудсена $Kn = \lambda/D \gg 1$, где λ – средняя длина своб. пробега частиц в источнике. При этом имеет место мол. истечение газа (эффузия), а не газодинамич. поток. Распределение частиц в пучке по скоростям является максвелловским и соответствует т-ре источника. Вследствие этого поступат. энергия частиц не превышает ~0,5 эВ. Т. наз. многоканальные формирователи пучков позволяют значительно повысить интенсивность пучка при таком же расходе газа. В эффузионных источниках обычно получают пучки активных частиц: атомов водорода, хлора, фтора, разл. металлов.

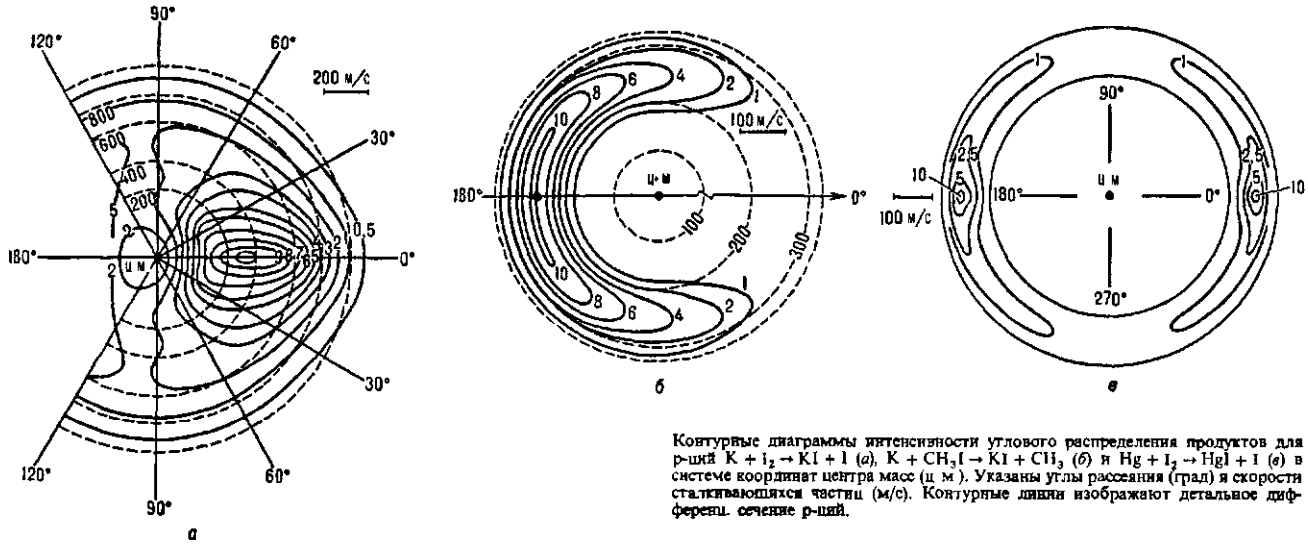
Газодинамические источники основаны на использовании своб. расширения струи при истечении газа в вакуум; при этом выполняется условие $Kn \ll 1$. Мол. пучок формируется посредством вырезания ядра струи скиммером – конусообразной диафрагмой с острыми кромками. Полная энтальпия газа в источнике преобразуется в кинетич. энергию направленного движения частиц со средней скоростью u и кинетич. энергию хаотич. движения частиц в системе координат, движущейся со скоростью u. Степень преобразования энтальпии в кинетич. энергию направленного движения обычно определяется числом Маха $Ma = (2/\gamma)^{1/2}u/\alpha$, где α – наиб. вероятная случайная скорость частиц в системе координат, движущейся со скоростью u, $\gamma = C_p/C_v$ – отношение уд. теплоемкостей газа при постоянном давлении и объеме соответственно. При ускорении газа максвелловское распределение частиц по скоростям нарушается, ф-ция распределения сужается, т. е. энергия частиц соответствует более низким кинетич. т-рам; кроме того, молекулы в таком пучке «охлаждены» и по внутр. степеням свободы. В случае получения мол. пучка из смеси газов можно добиться того, чтобы при определенных условиях в источнике все молекулы независимо от их мол. массы имели близкие средние скорости, т. е. чтобы кинетич. энергия молекул в пучке была пропорциональна их мол. массам. Обычно с целью получения высокой кинетич. энергии (до неск. десятков эВ) в легкий газ-носитель, обычно гелий, добавляют 1–5% более тяжелых частиц.

Эксперименты со скрещенными пучками дают наиб. полную информацию о взаимод. между частицами, в т. ч. о хим. р-циях, позволяя проследить траектории рассеянных частиц или продуктов р-ции. Этого достигают тем, что сначала определяют скорости, углы взаимод. и др. исходные состояния пучков реагентов, а затем измеряют распределение рассеянных частиц, в т. ч. продуктов, по скоростям, внутр. степеням свободы, углам рассеяния. Установка со скрещенными пучками состоит из неск. вакуумных камер с дифференц. откачкой, источников мол. пучков (один из к-рых, как правило, газодинамический), мех. модуляторов пучков, детектора, разл. селекторов для выделения частиц с энергиями в заданном интервале значений, систем управления экспериментом, сбора и обработки данных. Распределения рассеянных частиц по скоростям обычно определяют времяпролетным методом, при к-ром измеряют времена прохождения частицами известного расстояния. Применяют разл. детекторы: масс-спектрометры с ионизацией электронным ударом или лазерным излучением; с поверхностной ионизацией; маиометрич.; микровесы; полупроводниковые; лазерные (основанные на лазерно-индуцир. флуоресценции).

В общем случае для процесса типа $A_i + B_j \rightarrow C_k + D_l$, где индексы i, j и k, l характеризуют соотв. квантовые состояния реагентов и продуктов взаимод., в идеальном эксперименте можно определять непосредственно детальное дифференц. сечение взаимодействия $\sigma_{kl/ij}$ (см. *Бимолекулярные реакции, Столкновений теория*). Оно пропорционально измеряемому потоку частиц продуктов C_k или D_l в заданном направлении и зависит от кинетич. энергии взаимод. и начальных квантовых состояний частиц реагентов A_i и B_j. Однако экспериментально измеряемые величины всегда усреднены по условиям, отличающим реальный эксперимент от идеализир. схемы. К таким условиям относят: распределение частиц в пучках по скоростям и внутр. степеням свободы, неоднородность пучков по сечению, телесный угол, стягиваемый детектором, и т. п. Поэтому для определения сечений хим. р-ций, упругих или неупругих взаимод. используют мат. модели, связывающие реальные начальные условия с экспериментально определяемыми величинами. При анализе результатов экспериментов по рассеянию мол. пучков широко применяют кинематич. диаграммы, отражающие связь скоростей частиц реагентов и продуктов с динамикой протекающих процессов.

Измерения распределения частиц-продуктов по скоростям и углам рассеяния позволили установить существование разл. типов р-ций. Для нек-рых р-ций угловые распределения продуктов оказались асимметричными в координатах центра масс, т. е. частицы продуктов разлетаются преим. в определенном направлении. Это означает, что время протекания таких р-ций порядка длительности столкновений 10^{-13}–10^{-15} с. Их наз. прямыми реакциями, т. к. при этом не происходит образования комплекса сталкивающихся частиц. Различают прямые р-ции срыва (срывные р-ции) и прямые р-ции рикошета (рикошетные р-ции). Для реакций

срыва характерны большие сечения и рассеяние продуктов в переднюю полусферу области взаимод., как показано на рис. *а*. Кинетич. энергия продуктов не превышает кинетич. энергии реагентов, причем оси. часть выделяемой при р-ции энергии расходуется на возбуждение внутр. степеней свободы частиц продуктов – сильное колебат. и сравнительно слабое вращат. возбуждение. Типичным примером срыва



а *б* *в*

Контурные диаграммы интенсивности углового распределения продуктов для р-ций $K + I_2 \rightarrow KI + I$ (*а*), $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ (*б*) и $Hg + I_2 \rightarrow HgI + I$ (*в*) в системе координат центра масс (ц м). Указаны углы рассеяния (град) и скорости сталкивающихся частиц (м/с). Контурные линии изображают детальное дифференц. сечение р-ций.

служит р-ция $K + I_2 \rightarrow KI + I$, на рис. *а* показана контурная диаграмма эксперим. распределений молекул KI относительно угла рассеяния θ (угол между направлением разлета и направлением вектора скорости сталкивающихся частиц); видно преим. рассеяние продуктов р-ции вперед по отношению к направлению вектора скорости атома K.

В реакциях рикошета (напр., $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$) продукт KI «рикошетирует», как если бы сталкивающиеся частицы были твердыми шарами. При этом угловое распределение продукта ограничивается преим. задней полусферой (рис. *б*) и практически вся энергия взаимод. реализуется в виде поступат. энергии продуктов.

Контурные карты интенсивности рассеяния продуктов для нек-рых атомно-мол. р-ций обладают симметрией относительно направления, отвечающего углу $\theta = 90°$. Наличие этой симметрии указывает на образование промежут. комплекса сталкивающихся частиц. В случае р-ций, идущих через образование долгоживущего комплекса, распределение продуктов характеризуется наличием двух максимумов. Так, при р-ции $Hg + I_2 \rightarrow HgI + I$ продукты рассеиваются «вперед» и «назад» (рис. *в*). Возможно также образование короткоживущего промежут. комплекса, время жизни к-рого определяется одним или неск. колебаниями.

Сопоставление теоретически предсказанных и эксперим. распределений по углам рассеяния, скоростям и внутр. степеням свободы частиц-продуктов позволяет проводить проверку данных, полученных расчетным путем, напр. на основе *активированного комплекса теории*.

Метод молекулярных пучков в сочетании с лазерно-индуцированной флуоресценцией широко используется в изучении однофотонной и многофотонной диссоциации и ионизации молекул (см. *Многофотонные процессы*). Эффективно также применение лазеров для оптич. накачки реагентов в высшие энергетич. состояния при изучении *динамики элементарного акта* хим. р-ций, т. к. оказывается возможным установить зависимость скорости р-ции от энергетич. состояния реагентов. Это является ценным дополнением к результатам, полученным из измерений зависимости сечения р-ции от скорости сталкивающихся реагентов.

Рассеяние молекулярных пучков поверхностью твердого тела позволяет получать детальную информацию о св-вах пов-сти и о превращениях энергии при поверхностных р-цнях. Различают упругое и неупругое рассеяние частиц пов-стью. В случае упругого рассеяния небольших атомов, напр. He или Ne, можно наблюдать дифракцию атомных пучков на пов-сти кристалла или на молекулах, адсорбированных пов-стью, что позволяет судить о структуре пов-стн и в нек-рых случаях использовать это как метод контроля морфологии и степени разупорядочения пов-сти. При неупругом рассеянии изучается обмен энергий между поступат., вращат. и колебат. степенями свободы частиц в пучке и колебат. степенями свободы частиц на пов-сти, процессы адсорбции и десорбции. С помощью мол. пучков исследуются хим. р-ции, в к-рых пов-сть действует как катализатор в процессах диссоциации или рекомбинации (напр., диссоциация H_2 на пов-сти вольфрама) или является одним из реагентов (напр., окисление пов-сти графита).

Мол. пучки из газодинамич. источников обычно содержат кластеры – от димеров до содержащих неск. сотен атомов. Лазерное распыление твердых мишеней в сопле газодинамич. источника позволило получить кластерные пучки практически всех элементов периодической системы, в т. ч. получить такие стабильные молекулы, как C_{60}. Эксперименты с кластерными пучками проводятся для исследования межатомных сил, физ.-хим. св-в кластеров и их зависимости от размера кластера, а также для получения тонких пленок (см. *Эпитаксия*), каталитич. пов-стей и модификации пов-сти с целью придания ей заданных св-в.

Начало использования мол. пучков для изучения хим. р-ций положено работами Е. Тейлора и Ш. Датца (1955). Важнейший вклад в изучение динамики элементарного акта хим. превращения сделан Д. Хершбахом (Нобелевская премия 1986, совместно с Ли Яном и Дж. Полани).

Лит. Хершбах Д. Р., Молекулярная динамика элементарных химических реакций, пер. с англ., М., 1988; Ли Ю. Ц., Исследования элементарных химических процессов в молекулярных пучках, пер. с англ., М., 1988; Bernstein R. B., Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques. Oxf.–N. Y., 1982.

Д. Н. Трубников.

МОЛИБДА́ТЫ, соли не выделенных в своб. состоянии молибденовых к-т – молибденовой H_2MoO_4 (нормальные М., мономолибдаты), мезомолибденовой H_4MoO_5 (мезомолибдаты), ортомолибденовой H_6MoO_6 (ортомолибдаты), полимолибденовых (полимолибдаты) и гетерополимолибденовых (гетерополимолибдаты, см. *Гетерополисоединения*).

Структура нормальных М. (см. табл.) металлов в степени окисления +1 и +3 построена из тетраэдрич. группировок MoO_4. Мономолибдаты $MMoO_4$ с ионным радиусом $r_{M^{2+}} \geqslant 0{,}095$ нм имеют структуру типа шеелита $CaWO_4$, построенную также из тетраэдров, структура $MMoO_4$ с

СВОЙСТВА НОРМАЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ

Показатель	Na_2MoO_4	K_2MoO_4	$MgMoO_4$	$CaMoO_4$	$SrMoO_4$	$BaMoO_4$	$PbMoO_4$
Сингония	Кубич.	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагон.	Тетрагон.	Тетрагон.	Тетрагон.
Параметры решетки, нм:							
a	0,9108	1,2345*	1,0281**	0,523	0,53944	0,55802	0,5435
b	–	0,6078	0,9291	–	–	–	–
c	–	0,7535	0,7030	1,44	1,2020	1,2821	1,211
Число формульных единиц в ячейке	8	4	8	4	4	4	4
Пространств. группа	$Fd3m$	$C2/m$	$C2/m$	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$
Т.пл., °С	688	926	1230	1449	1457	1458	1060
Плотн., г/см³	3,62	3,11	3,87	4,25	4,70	4,95	6,83
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 1469	– 1498,5	– 1400,7	– 1561,5	– 1531,2	– 1531,2	– 1053,1
S^0_{298} Дж/(моль·К)	159	176	119	123	119	147	166
Р-римость в воде при 20 °С, % по массе	39,5	64,57	15,90	$6\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$

* $\beta = 115{,}73°$. ** $\beta = 109{,}90°$.

$r_{M^{6+}} < 0{,}095$ нм м. б. построена из тетраэдров либо из октаэдров MoO_6 (обычно – фазы высокого давления). Т. обр., октаэдрич. координация для Mo менее характерна, чем для W. Мономолибдаты Mg, Tl(I), аммония, щелочных металлов хорошо раств. в воде, из р-ров обычно кристаллизуются в виде гидратов; получают их р-цией MoO_3 и его гидратов с р-рами соответствующих гидроксидов. Нормальные М. остальных металлов мало раств. в воде; синтезируют их путем обменных р-ций с М. щелочных металлов или спеканием MoO_3 с соответствующим оксидом. Нормальные М. встречаются в природе, нек-рые из них имеют пром. значение – повеллит $CaMoO_4$, ферримолибдат $Fe_2(MoO_4)_3$, кёхлинит $(Bi_2O_2)MoO_4$, вульфенит $PbMoO_4$.

При подкислении водных р-ров нормальных М. образуются ионы MoO_3OH^-, затем ионы полимолибдатов – гепта- (или пара-) $Mo_7O_{24}^{6-}$, тетра- (мета-) $Mo_4O_{13}^{2-}$, октамолибдат-анионы $Mo_8O_{26}^{4-}$ в гидратированной и частично протонированной формах. В сильнокислых р-рах образуются оксокатионы, напр. MoO_2^{2+}. Группы $Mo_7O_{24}^{6-}$ и $Mo_8O_{26}^{4-}$ построены из октаэдров MoO_6, соединенных ребрами. Парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ получают выпариванием р-ра его нормального М.; р-римость в воде 20,2% по массе (10 °С), безводной соли 50,6% (60 °С). Р-римость метамолибдата аммония значительно меньше (0,05% по массе в пересчете на MoO_3 при 60 °С).

Безводные полимолибдаты получают спеканием MoO_3 с оксидами металлов. Структуры димолибдатов $M_2Mo_2O_7$, где M = Na, K, а также тримолибдата $K_2Mo_3O_{10}$ построены из группировок MoO_6 и MoO_4, образующих бесконечные цепи, структура $K_2Mo_4O_{13}$ – каркасная, состоит из октаэдров MoO_6, в каналах каркаса находятся ионы K^+. Октаэдрич. координация характерна также для мезо- и ортомолибдатов.

Известно большое число двойных М., в состав к-рых входит два типа катионов, из них наиб. изучены соед. типа $M^IM^{III}(MoO_4)_2$ и $M^I_5M^{III}(MoO_4)_4$, сохраняющие осн. черты строения нормальных М. Мн. соед. этой группы считают комплексными, содержащими ионы $[M^{III}(MoO_4)_2]^-$ и $[M^{III}(MoO_4)]^+$. Эти М. перспективны как люминесцентные и лазерные материалы. Монокристаллы двойных М. выращивают гидротермальным способом или кристаллизацией из расплава. Из оксидных соед. Mo в низших степенях окисления известны молибденовые бронзы (см. *Бронзы оксидные*), напр. красная $K_{0,26}MoO_3$, синяя $K_{0,28}MoO_3$, являющиеся полупроводниками или обладающие металлич. проводимостью.

Молибдаты Na_2MoO_4, $CaMoO_4$, $Fe_2(MoO_4)_3\cdot nH_2O$, $(NH_4)_4Mo_8O_{26}\cdot4H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ – промежут. и конечные продукты переработки молибденовых концентратов и отходов. Нек-рые М., напр. $MgMoO_4$, $(Bi_2O_2)MoO_4$, – катализаторы окисления и окислит. аммонолиза олефинов; $CaMoO_4$ используют для выплавки ферромолибдена, Na_2MoO_4 – в произ-ве пигментов, глазурей, как инкоудобрение, ингибитор коррозии металлов в воде, $PbMoO_4$ – пигмент; $PbMoO_4$ и Pb_2MoO_5 – акустич. материалы; М. щел.-зем. металлов, РЗЭ, Cd, Pb, а также двойные М. – кристаллич. матрицы и активаторы в лазерах и люминофорах, сегнетоэлектрич. материалы в микроэлектронике и др.

Лит.: Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О., Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена, М., 1974. См. также лит. при ст. *Молибден*.

Л. М. Ковба.

МОЛИБДЕ́Н (от греч. mólybdos – свинец; лат. Molybdaenum) Mo, хим. элемент VI гр. периодич. системы, ат. н. 42, ат. м. 95,94. В природе семь стабильных изотопов с мас. ч. 92 (15,86%), 94 (9,12%), 95 (15,70%), 96 (16,50%), 97 (9,45%), 98 (23,75%), 100 (9,62%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $2{,}4\cdot10^{-28}$ м². Конфигурация внеш. электроннои оболочки атома $4d^55s^1$; степени окисления от +2 до +6 (последняя наиб. характерна); энергия ионизации при последоват. переходе от Mo к Mo^{6+} соотв. равны 7,10, 16,155, 27,13, 40,53, 55,6 и 71,7 эВ; работа выхода электрона 4,3 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,14 нм, ионные радиусы (нм; в скобках указаны координац. числа) Mo^{3+} 0,083 (6), Mo^{4+} 0,079 (6), Mo^{5+} 0,075 (6), Mo^{6+} 0,055 (4), 0,064 (5), 0,073 (6) и 0,087 (7).

М. мало распространен в природе. Содержание его в земной коре $\sim3\cdot10^{-4}$% по массе. Известно ок. 20 минералов М., важнейший из них – молибденит MoS_2; пром. значение имеют также повеллит $CaMoO_4$, молибдит $Fe_2(MoO_4)_3\cdot nH_2O$ и вульфенит $PbMoO_4$. Важнейшие месторождения молибденита связаны с гидротермальными образованиями, особенно широко распространены в кварцевых жилах и окварцованных породах. В рудах М. ассоциируется с шеелитом, вольфрамитом, касситеритом, сульфидами Cu и Fe, иногда с бериллом. Часто содержит в виде изоморфной примеси редкий металл Re (0,04–0,0001%). Кроме собственно молибденовых руд, содержащих обычно 0,1–1% М., источниками М. служат нек-рые медные и медно-свинцово-цинковые руды. Крупные месторождения их находятся в США, Мексике, Чили, Канаде, Норвегии, Австралии, СССР.

Свойства. М. – светло-серый металл; кристаллич. решетка кубич. объемноцентрированная типа α-Fe, $a = 0{,}314$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$; т. пл. 2623 °С, т. кип. ок. 4800 °С; плотн. 10,2 г/см³; C^0_p 23,93 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{возг}$ 656 кДж/моль (298 К); S^0_{298} 28,57 кДж/(моль·К); давление пара над твердым М. (Па): $3{,}19\cdot10^{-6}$ (1627 °С), $2{,}5\cdot10^{-5}$ (1727 °С), $8{,}44\cdot10^{-4}$ (1927 °С), $1{,}54\cdot10^{-2}$ (2127 °С); теплопроводность 145 Вт/(м·К) при 20 °С и 79,1 Вт/(м·К) при 1600 °С; температурный коэф. линейного расширения $(5{,}8–6{,}2)\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (293–973 К); ρ $5{,}2\cdot10^{-6}$ Ом·см, температурный коэф. ρ 0,00479 К$^{-1}$ (20–2600 °С). Излучат. способность (Вт/см²): 0,55 (730 °С), 6,3 (1330 °С), 19,2 (1730 °С), 70 (2330 °С). М. парамагнитен,

магн. восприимчивость $+9\cdot10^{-5}$. Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 0,916 К.

Мех. св-ва М. определяются чистотой металла и предшествующей мех. и термич. обработкой. Так, твердость по Бринеллю 1,5–1,6 ГПа для т. наз. спеченного штабика, 2–2,5 ГПа для кованого прутка и 1,40–1,85 ГПа для отожженной проволоки; $\sigma_{раст}$ 800–1200 МПа для отожженной проволоки. Модуль упругости для М. 285–300 ГПа. М. более пластичен, чем W, он не становится хрупким после рекристаллизующего отжига.

На воздухе при обычной т-ре М. устойчив. Начинает окисляться (появляются т. наз. цвета побежалости) при 400 °С. Выше 600 °С быстро окисляется до триоксида MoO_3 (см. *Молибдена оксиды*). С парами воды выше 700 °С интенсивно взаимод., давая диоксид MoO_2. При комнатной т-ре М. устойчив к действию соляной и серной к-т, слабо реагирует с ними при 80–100 °С. Царская водка, HNO_3 и H_2O_2 медленно взаимод. с М. на холоду, быстрее – при нагревании. Хорошо реагирует М. со смесью HNO_3 и H_2SO_4. Вольфрам в этой смеси не растворяется. В холодных р-рах щелочей М. устойчив, но медленно корродирует при нагревании.

С водородом М. при нагр. образует твердые р-ры (при 1000 °С поглощается 0,5 $см^3$ H_2 в 100 г М.). Выше 1500 °С с N_2 дает нитрид (вероятного состава Mo_2N). Углерод, углеводороды, а также CO при 1100–1200 °С взаимод. с М. с образованием карбида Mo_2C (т. пл. 2400 °С, с разл.). Окисляется CO_2 (выше 1200 °С) и SO_2 (при 700–800 °С). При нагр. с F_2, Cl_2 и Br_2 образует *молибдена галогениды*. С парами S выше 440 °С и с H_2S выше 800 °С дает дисульфид MoS_2 (см. *Молибдена сульфиды*), с Si выше 1200 °С – силицид.

Бориды: Mo_2B (т. пл. 2270 °С, с разл.), MoB (т. пл. 2550 °С), Mo_2B_5 (т. пл. 2200 °С, с разл.). Серые кристаллы; не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают восстановлением оксидов Mo карбидом бора в вакууме, спеканием простых в-в. Борид Mo_2B – материал для подогревных катодов электроннолучевых приборов, MoB и Mo_2B_5 – компоненты керметов, Mo_2B_5 – также огнеупорный материал. ПДК для пыли 4 $мг/м^3$.

Гексакарбонил $Mo(CO)_6$ – кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 1{,}123$ нм, $b = 1{,}202$ нм, $c = 0{,}648$ нм, $z = 4$, пространств. группа *P2nb*); заметно возгоняется выше 40 °С, т. пл. 148 °С, т. кип. 155 °С; не раств. в воде, р-рах щелочей, разлагается конц. H_2SO_4, соляной к-той, HNO_3. Получают действием CO на $MoCl_5$ в присут. стружки Fe при 200 °С и давлении 28 МПа. Применяют его для нанесения покрытий Mo на металлы, керамику, графит (молибденирование).

Диселенид $MoSe_2$ – темно-серое в-во со слоистой структурой типа MoS_2; т. разл. 900 °С (в вакууме); не раств. в воде, окисляется HNO_3. Получают взаимод. паров Se или H_2Se с Mo или MoO_3. $MoSe_2$ – твердая смазка.

Тройные халькогениды (т. наз. фазы Шеврёля) $M_nMo_6X_8$, где M – Ag, Cu, Pb, Sn и др., X – S, Se, Fe, $1 \leqslant n \leqslant 4$. Не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают спеканием простых в-в, конденсацией паров в вакууме, взаимод. молибденовой проволоки с парами сначала элемента X, затем M при 800–900 °С. Фазы Шеврёля – сверхпроводники с критич. т-рами до 15 К; обладают наиб. высокими критич. магн. полями (ок. 50 Тл при 4,2 К и ок. 60 Тл при ~0 К). Перспективны для использования в высокополевых магн. системах.

Дисилицид $MoSi_2$ – темно-серые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}3197$ нм, $c = 0{,}787$ нм, $z = 2$, пространств. группа *I4/mmm*); т. пл. ок. 2030 °С; устойчив на воздухе до 1500–1600 °С; микротвердость 14,1 ГПа; не раств. в воде, соляной к-те, H_2SO_4, разлагается в смеси HNO_3 с фтористоводородной к-той. Получают нагреванием смеси порошков Mo и Si при 1000–1100 °С. $MoSi_2$ – материал для нагревателей электропечей. Его применяют также для нанесения защитных покрытий на изделия из М.

Карбиды: Mo_2C (т. пл. 2690 °С, микротвердость 14 ГПа) и MoC (т. пл. 2570 °С) – кристаллы с гексагон. решеткой (для Mo_2C: $a = 0{,}3012$ нм, $c = 0{,}4735$ нм; для MoC: $a = 0{,}2901$ нм, $c = 0{,}2768$ нм). Получают при нагр. Mo или MoO_3 с углеродом, в атмосфере CO или смеси CH_4 и H_2. Применяют в качестве добавок к углеграфитовым материалам для изменения прочностных, электрич. и др. св-в.

Молибденовые сини – ярко-синие в-ва переменного состава, напр. $Mo_8O_{23}\cdot8H_2O$, $Mo_4O_{11}\cdot H_2O$, $Mo_2O_5\cdot H_2O$. Получают действием восстановителей (SO_2, Zn, Al, Mo или $SnCl_2$) на слабокислые суспензии MoO_3, H_2MoO_4 или р-ры молибдатов. В слегка подкисленной воде (pH ок. 4) образуют коллоидные р-ры, применяемые для крашения шелка, меха и волос. Р-цию образования молибденовых синей используют в качеств. анализе для обнаружения Mo(VI).

См. также *Молибдаты*.

Получение. Флотацией молибденовых руд получают молибденовые концентраты с содержанием 85–90% MoS_2 (47–50% Mo, 28–32% S, 3–5% SiO_2, присутствуют также примеси минералов Fe, Cu, Ca и др. элементов). Концентрат вначале подвергают окислит. обжигу при 550–600 °С в многоподовых печах или в печах с кипящим слоем. Если в концентрате содержится Re, при обжиге образуется летучий оксид Re_2O_7, к-рый удаляют вместе с печными газами. Продукт обжига (т. наз. огарок) представляет собой загрязненный примесями MoO_3. Чистый MoO_3, необходимый для произ-ва металлич. М., получают из огарка возгонкой при 950–1000 °С или хим. методом. По последнему способу огарок выщелачивают аммиачной водой, полученный р-р молибдата аммония очищают от примесей Cu, Fe и др., выпариванием и кристаллизацией выделяют полимолибдаты аммония, гл. обр. парамолибдат $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]\times$ $\times 4H_2O$. Прокаливанием парамолибдата аммония при 450–500 °С получают чистый MoO_3, содержащий не более 0,05% примесей.

Иногда вместо обжига молибденитовый концентрат разлагают HNO_3, при этом осаждают молибденовую к-ту $MoO_3\cdot H_2O$, к-рую растворяют в аммиачной воде и получают, как описано выше, парамолибдат аммония. Часть М. остается в маточном р-ре, из к-рого М. извлекают ионным обменом или экстракцией. При переработке низкосортных концентратов (содержат 10–20% М.) огарки выщелачивают р-рами Na_2CO_3, из полученных р-ров Na_2MoO_4 осаждают $CaMoO_4$, используемый в черной металлургии. По др. способу с помощью ионного обмена или жидкостной экстракции р-р Na_2MoO_4 переводят в р-р $(NH_4)_2MoO_4$, из к-рого затем выделяют парамолибдат аммония.

Металлич. М. получают первоначально в виде порошка восстановлением MoO_3 в токе сухого H_2 в трубчатых печах сначала при 550–700 °С, затем при 900–1000 °С. Заготовки из компактного металла сечением 2–9 $см^2$ и длиной 450–600 мм производят методом порошковой металлургии. Порошок М. прессуют в стальных прессформах под давлением 0,2–0,3 МПа, а затем спекают сначала при 1000–1200 °С в атмосфере H_2, а затем при 2200–2400 °С. Полученные заготовки – спеченные штабики обрабатывают давлением (ковка, протяжка, прокатка). Заготовки массой 100–200 кг м. б. получены при использовании гидростатич. прессования в эластичных оболочках. Заготовки массой 500–2000 кг производят дуговой плавкой (в печах с охлаждаемым медным тиглем и расходуемым электродом, представляющим собой пакет спеченных штабиков) либо электроннолучевой плавкой.

Перспективен способ произ-ва М. алюминотермич. восстановлением MoO_3; полученные по этому методу слитки рафинируют вакуумной плавкой в дуговых печах. М. производят также восстановлением MoF_6 или $MoCl_5$ водородом, а также электролитически в солевых расплавах. Ферромолибден (сплав с Fe, содержащий 50–70% Mo) получают восстановлением огарка, полученного после обжига молибденитового концентрата, ферросилицием в присут. Fe_3O_4.

Определение. М. обнаруживают по образованию красного комплексного соед. Mo^{5+} с KNCS или NH_4NCS (Mo^{6+} восстанавливают до Mo^{5+} тиомочевиной, $SnCl_2$ и др.), по образованию красно-фиолетового комплексного соед. Mo^{6+} с этилксантогенатом в слабокислом р-ре. Для определения

М. в рудах и рудных концентратах навеску материала разлагают сплавлением с NaOH или Na_2O_2 с послед. выщелачиванием сплава водой или применяют обработку HNO_3, отделяя затем железо от М. осаждением аммиаком. При малых содержаниях М. (десятые доли %) обычно применяют колориметрич. роданидный метод определения. Для устранения влияния примеси W в р-р добавляют винную к-ту. Большие кол-ва М. (напр., в рудных концентратах, сплавах, солях) определяют гравиметрически путем осаждения $PbMoO_4$ (в уксуснокислом р-ре) или MoS_2 (в слабокислом р-ре). Иногда используют волюмометрич. метод определения М., к-рый состоит в восстановлении Mo^{6+} цинком или амальгамами и послед. титрованием соед. М. низшей валентности перманганатом.

Применение. М. используют для легирования сталей (80–85% производного М.), как компонент жаропрочных сплавов для авиац., ракетной и атомной техники, антикоррозионных сплавов для хим. машиностроения (см. *Молибдена сплавы*). Из молибденовой проволоки, ленты и прутков изготовляют аноды, сетки, катоды, вводы тока, держатели, нити накаливания и др. детали для электроламп и электровакуумных приборов. Молибденовую проволоку и ленту используют в качестве нагревателей для высокотемпературных печей. Радиоактивные изотопы ^{93}Mo ($T_{1/2}$ 6,95 ч) и ^{99}Mo ($T_{1/2}$ 66 ч) – *изотопные индикаторы*.

Мировое произ-во М. (без СССР) составило в 1981, 1982 и 1983 соотв. 98, 80 и 45 тыс. т.

М. открыл в 1778 К. Шееле, выделивший молибденовую к-ту и иск-рые ее соли. П. Гьельм в 1790 впервые выделил металлич. М., к-рый был, однако, загрязнен углеродом и карбидом М. Чистый металл получил И. Берцелиус в 1817.

Лит.: Норкотт Л., в кн.: Молибден, пер. с англ., М., 1959; Зеликман А. Н., Молибден, М., 1970; Rollinson C. L., The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten. Pergamon text in inorganic chemistry, v. 21, Oxf.–[a. o.], 1975; Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г., Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп, М., 1990. *А. Н. Зеликман.*

МОЛИБДЕ́НА ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Молибден образует простые, смешанные и комплексные галогениды, а также оксогалогениды. Гексафторид MoF_6 – подвижная жидкость (см. табл.). Твердый MoF_6 образует две полиморфные модификации: ниже −9,76 °С – ромбическую и выше −9,76 °С – кубическую ($a = 0{,}6221$ нм при 266 К, $z = 2$); ΔH^0 перехода 8,171 кДж/моль. Ур-ния температурной зависимости: плотн. жидкого в-ва $d = 2{,}614 - 0{,}00416t$ г/см^3 ($17{,}0 \leqslant t \leqslant 76{,}7$ °С); давления пара $\lg p\,(\text{Па}) = 9{,}990 - 1499{,}9/T$ ($290{,}6 \leqslant T \leqslant 307$ К), $\lg p\,(\text{Па}) = 9{,}670 - 1432/T$ ($308 \leqslant T \leqslant 363$ К). Раств. в безводном HF, ClF_3, $C_2Cl_2F_4$ и орг. р-рителях; дает с HF азеотропную смесь. Образует сосд. типа $MMoF_7$ и M_2MoF_8 (M – однозарядный катион). Получают взаимод. порошкообразных Mo или MoO_3 (в присут. NaF) с F_2 при 300–450 °С. Применяют для нанесения молибденовых покрытий на графит, Si, металлы и оксиды методом хим. осаждения из газовой фазы, как компонент катализатора гидрирования нефтепродуктов, при разделении изотопов Mo.

Пентафторид MoF_5, тетрафторид MoF_4 и трифторид MoF_3 диспропорционируют при нагр. ($3MoF_5 \rightarrow Mo_2F_9 + MoF_6$, $2Mo_2F_9 \rightarrow 3MoF_4 + MoF_6$, $2MoF_4 \rightarrow MoF_3 + MoF_5$, $2MoF_3 \rightarrow Mo + MoF_6$); MoF_5 образует фторомолибдаты (V), MoF_4 – фторомолибдаты (IV). Пентафторид Mo и низшие фториды получают восстановлением MoF_6 металлами или Si, взаимод. раскаленной молибденовой проволоки с WF_6, SF_6 и др., как побочные продукты фторирования Mo.

Оксофториды $MoOF_4$ и MoO_2F_2 получают взаимод. MoO_3 с F_2 или MoF_6, а также $MoOCl_4$ или MoO_2Cl_2 с HF. При растворении MoO_3 или оксофторидов во фтористоводородной к-те образуются фторомолибденовые к-ты $H_2MoO_3F_2 \cdot H_2O$ и $H_2MoO_2F_4 \cdot 1{,}5H_2O$, дающие соли – оксофторомолибдаты (VI). Известны также и др. безводные или гидратированные оксофториды Mo и соед. $MoO_{3-x}F_x$ со св-вами *бронз оксидных*.

Пентахлорид $MoCl_5$ – кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}731$ нм, $b = 1{,}781$ нм, $c = 0{,}6079$ нм, $\beta = 95{,}7°$, $z = 12$, пространств. группа $C2/m$). Ур-ния температурной зависимости: плотн. жидкого в-ва $d = 2{,}196 - 2{,}11 \cdot 10^{-3} \times (t - 194{,}4)$ г см^3 ($194{,}4 \leqslant t \leqslant 400$ °С); давления пара $\lg p\,(\text{Па}) = 12{,}748 - 3391/T$ ($343 \leqslant T \leqslant 435$ К). В парах разлагается до $MoCl_4$ и Cl_2. Раств. в CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$; образует аддукты с PCl_5, $POCl_3$, $(CH_3)_3N$, N_4S_4 и др. Получают взаимод. Mo или MoS_2 с Cl_2 при 400–500 °С либо MoO_3 с CCl_4, $COCl_2$ или $SOCl_2$. Пентахлорид – промежут. продукт при получении Mo из ферромолибдена и отходов Mo, при синтезе $Mo(CO)_6$. Применяют его для получения порошков Mo и нанесения молибденовых покрытий на металлы и керамику методом хим. осаждения из газовой фазы.

Тетрахлорид $MoCl_4$, трихлорид $MoCl_3$ и дихлорид $MoCl_2$ получают взаимод. $MoCl_5$, напр., с C_6H_6, Mo, р-цией Mo с CCl_4, при диспропорционировании и разложении хлоридов Mo. Дихлорид раств. в галогеноводородных к-тах с образованием $H_2[(Mo_6Cl_8)X_6]$.

Оксотетрахлорид $MoOCl_4$ получают взаимод. MoO_3 либо MoO_2Cl_2 с $MoCl_5$, $SOCl_2$, смесью Cl_2 с S_2Cl_2, диоксодихлорид MoO_2Cl_2 – взаимод. MoO_3 с HCl, NaCl, CCl_4 либо со смесью O_2 с Cl_2, CCl_4 или S_2Cl_2. Известны также и др. безводные или гидратир. оксохлориды, хлоро- и оксохлоромолибдаты: $M_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6]$, M_3MoCl_6, $MMoOCl_4$, M_2MoCl_5 и др.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА

Соединение	Цвет	Т.пл., °С	Т. кип., °С	Плотн., г/см^3	C_p^0(газ), кДж/(моль × × К)	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	S^0_{298} (газ), Дж/(моль × × К)	$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль
MoF_6	Бесцв.	17,58	38,88	2,88 (5 °С)	120,5	− 1578 *	351	4,326	27,3
MoF_5	Желтый	67	214	3,44	96,6	–	328	–	44,7
MoF_4	Желто-коричневый	–	–	–	–	− 1158	–	–	204
MoF_3	Темно-розовый	–	–	4,64	–	− 910	–	–	310 **
MoO_2F_2	Светло-желтый	–	270 (возг.)	3,49	–	− 1120 *	–	–	–
$MoOF_4$	Бесцв.	97,2	186	3,41	98,7	− 1448 *	302	3,5	50
$MoCl_5$	Черный или темно-бурый	194,4	269	2,928	120	− 527	395	18	54
$MoCl_4$	Коричневый	–	–	–	98	− 479,5	372	–	–
MoO_2Cl_2	Светло-желтый	175	357	–	–	− 724	–	–	89,5 **
$MoOCl_4$	Зеленый	105	253	–	–	− 640	–	15	50,0
$MoBr_4$	Черный	337	–	–	–	− 317	–	–	–
MoO_2Br_2	–	265	235 (возг.)	–	–	− 629	–	–	101 **
$MoOBr_3$	Темно-зеленый	–	391 (возг.)	–	–	− 459,8	–	–	138 **
MoI_2	Черный	–	–	6,43	–	− 120	–	–	–

* Для газа. ** $\Delta H^0_{возг}$

СВОЙСТВА ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА

Показатель	MoO_3(α)	Mo_9O_{26}(β)	Mo_9O_{26}(ξ)	Mo_8O_{23}(β)	Mo_5O_{14}(θ)	$Mo_{17}O_{47}$(æ)	Mo_4O_{11}(γ)	Mo_4O_{11}(η)	MoO_2(δ)
Цвет	Беспв. с зеленоватым оттенком	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-коричневый	Красно-фиолетовый	Фиолетовый	Коричневый
Сингония	Ромбич.	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Тетрагон.	Ромбич.	Ромбич.	Моноклинная	Моноклинная
Параметры решетки:									
a, нм	0,39628	1,6740	0,8145	0,1690	4,6000	2,1615	2,4400	2,4540	0,5608
b, нм	1,38550	0,4019	1,1890	0,4055	–	1,9632	0,5450	0,5439	0,4842
c, нм	0,36964	1,4530	2,1230	1,338	0,3937	0,3951	0,6723	0,6701	0,5517
β, град	–	95,75	67,82*	106,45	–	–	–	94,28	119,75
Пространств. группа	*Pbnm*	*P2/a*	*P*$\bar{1}$	*P2/a*	*P4/mbm*	*Pba2*	*Pnma*	*P*2_1*/a*	*P*2_1*/a*
Число формульных единиц в ячейке	4	2	4	2	32	2	2	4	4
Плотн., г/см^3	4,71	4,37	–	4,29	4,49	4,72	4,16	4,17	6,53
Область устойчивости, °С	< 801	765–780	600–765	650–785	527	560	615	615–818	–

* α = 102,67°; γ = 109,97°

Тетрабромид $MoBr_4$ легко окисляется и диспропорционирует; получают взаимод. Mo или $Mo(CO)_6$ с Br_2. Трибромид $MoBr_3$ синтезируют взаимод. Mo с Br_2 или Hg_2Br_2, восстановлением $MoBr_4$. Дибромид $MoBr_2$ раств. в галогеноводородных к-тах с образованием $H_2[Mo_6Br_8X_8]$, где X – галоген; получают из элементов при 600–650 °С, по р-ции $MoCl_2$ с LiBr, при разложении $MoBr_3$.

Диоксодибромид MoO_2Br_2 получают взаимод. Mo с Br_2 и O_2 или MoO_3 с Br_2. Известны также $MoOBr_3$, $MoOBr$, бромомолибдаты(IV и III) и оксобромомолибдаты(V).

Триодид MoI_3 и диодид MoI_2 получают из простых в-в при т-рах выше 300 °С. Известен MoO_2I_2.

Синтезированы также М. г. типа $MoCl_nF_{6-n}$, $MoCl_nF_{5-n}$, $Mo_3Br_2Cl_4$.

Лит.: Галогениды молибдена, Новосиб., 1972; Буслаев Ю. А., Кокунов Ю. В., «Координационная химия», 1983, т. 9, № 6, с. 723–51. См. также *лит. при ст. Молибден.*

Э. Г. Раков.

МОЛИБДЕ́НА КАРБОНИ́ЛЫ, см. *Карбонилы металлов, Молибден.*

МОЛИБДЕ́НА ОКСИ́ДЫ. Молибден образует ряд оксидов; св-ва тех из них, для к-рых определены состав и условия существования, даны в табл., диаграмма состояния системы MoO_2–MoO_3 показана на рис. В газовой фазе над оксидами Mo обнаружена смесь оксидов $(MoO_3)_n$ (n = 1–5); над MoO_2 обнаружен также мономерный диоксид, а при 827 °С – в осн. Mo_3O_9. Триоксид MoO_3 (α-оксид) имеет кристаллич.

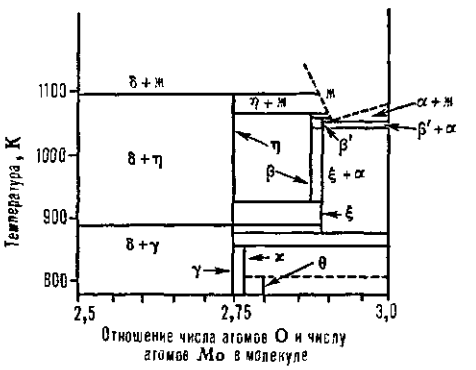


Диаграмма состояния системы MoO_2–MoO_3 (ж – жидкость).

структуру, построенную из октаэдров MoO_6 и тетраэдров MoO_4. Т. пл. 801 °С, т. кип. 1155 °С, выше 600 °С заметно возгоняется; C_p^0 75,1 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –744,6 кДж/моль; $\Delta H_{пл}^0$ 52,5 кДж/моль; S_{298}^0 77,74 Дж/(моль·К); давление пара над MoO_3 (мм рт. ст.): 12,6 (800 °С), 167,5 (1000 °С), 457 (1100 °С). Плохо раств. в воде (0,4–2 г/л). Взаимод. с водными р-рами щелочей и NH_3, образуя *молибдаты*, реагирует с минер. к-тами. Восстанавливается H_2 до MoO_2 (480 °С) и Mo (730 °С). С большинством оксидов при высоких т-рах образует разл. молибдаты. Получают окислением MoS_2 или Mo на воздухе выше 530 °С или разложением $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$. Триоксид – промежут. продукт в произ-ве Mo, его сплавов и соед., компонент эмалей, глазурей, катализатор для селективного окисления, аммонолиза олефинов, обессеривания тиофена, в произ-ве петролейного эфира и синтетич. топлива.

Диоксид MoO_2 (δ-оксид) имеет цепочечную структуру, построенную из октаэдров MoO_6, связанных между собой общими ребрами и вершинами. Выше 1030 °С возгоняется с частичным разложением на Mo и MoO_3; C_p^0 55,91 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –589,3 кДж/моль, S_{298}^0 46,51 Дж/(моль·К). Обладает металлич. проводимостью. Не раств. в воде. При нагр. на воздухе или при действии разб. HNO_3 окисляется до MoO_3, реагирует с Cl_2 выше 130 °С, не взаимод. с минер. к-тами и щелочами. Получают диоксид восстановлением MoO_3 водородом, окислением Mo парами воды при ~830 °С, нагреванием смеси MoO_3 с Mo при ~730 °С. Его можно выделить также восстановлением Na_2MoO_4 в водном р-ре порошком Mo или H_2 (давление 4–6 МПа). Диоксид – промежут. продукт в произ-ве Mo, катализатор гидрирования нефти и др., резистивный материал.

М. о., промежуточные между MoO_2 и MoO_3, имеют узкие области гомогенности. Структура β- и β′-оксидов построена из октаэдров MoO_6, связанных общими вершинами, структура γ- и η-оксидов – из октаэдров и тетраэдров MoO_4. Структура θ- и æ-оксидов слоистая, наряду с октаэдрами содержит пентагональные бипирамиды MoO_5. Фазовые переходы между М. о. можно представить след. схемой:

$$\gamma \xrightarrow{615\,^\circ C} \eta \xrightarrow{818\,^\circ C} \delta + \text{расплав};\quad æ \xrightarrow{560\,^\circ C} \gamma + \alpha \xrightarrow{600\,^\circ C} \xi \xrightarrow{765\,^\circ C} \beta' \xrightarrow{780\,^\circ C} \beta +$$

$$+ \text{расплав};\quad \eta + \xi \xrightarrow{650\,^\circ C} \beta \xrightarrow{785\,^\circ C} \eta + \text{расплав}.$$

Нек-рые оксиды при комнатной т-ре – полупроводники, при определенных условиях переходящие в металлич. состояние. Получают их спеканием смесей MoO_3 и MoO_2 (или Mo) стехиометрич. состава при т-ре, лежащей в интервале устойчивости.

Л. М. Ковба.

МОЛИБДЕ́НА СПЛА́ВЫ, относятся к жаропрочным сплавам. Отличаются высокими модулями упругости и сдвига, прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью в расплавах и парах щелочных металлов. Обладают низким сопротивлением окислению на воздухе и в окислит. средах при повыш. т-рах. Окисление М. с. на воздухе начинается ок. 300 °С, при т-ре > 700 °С образуется летучий MoO_3 в виде белого дыма. Практич. применение М. с. в этих условиях возможно только при использовании защитных покрытий, напр. на основе $MoSi_2$ с добавками Cr, B, Al, Nb и др., обеспечивающих работоспособность сплава в окислит. средах при т-рах до 2000 °С. Без защитных покрытий М. с.

используют в нейтральной, восстановит. средах или в вакууме. Осн. легирующие элементы – Ti, Zr, Nb, W, Re, образующие с Mo твердые р-ры. Упрочнения М. с., работающих при 1000–1500 °С, достигают введением Ti, Zr, Hf, Nb, V и Ta в кол-ве 0,1–1,5% по массе, а также C (0,01–0,10% по массе). Для получения М. с., работающих при 1500–2000 °С, в сплав вводят Re и W в кол-ве до 50%. Способность сплавов деформироваться без образования трещин достигается легированием малыми кол-вами (до 0,1%) C, B, Al, Ni, Cu и нек-рых РЗЭ, повышение стойкости к окислению – легированием РЗЭ. Хим. состав и св-ва нек-рых М. с. приведены в таблице.

Предел длительной прочности М. с. (100 ч испытаний при 1200 °С) – 200–250 МПа. Для М. с., как и для нелегированного Mo, характерна хладиоломкость, т-ра к-рой зависит от структурного состояния сплава, условий испытания и находится в пределах от −250 до 400 °С. С увеличением содержания легирующих добавок выше 1% т-ра хладноломкости М. с., как правило, повышается; исключение – сплавы Mo с Re.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА

Легирующие элементы (% по массе)	Предел прочности при нек-рых т-рах, МПа		
	20 °С	1200 °С	1600 °С
Ti (0,15), Zr (0,10)	900	220	60
Zr (0,4), Ti (1,0), Nb (1,2), C (0,3)	1000	600	300
W (50)	1050	700	450

М. с. получают вакуумно-дуговой или электронно-лучевой плавкой, а также методом порошковой металлургии. В последнем случае шихту, содержащую порошок Mo и легирующие добавки, прессуют в заготовки, а затем спекают при 1800–2400 °С. М. с., полученные этим методом, характеризуются повыш. содержанием кислорода и др. примесей, что приводит к резкому снижению их пластичности и прочности. Для получения особо чистых М. с. применяют двойной переплав спеченных заготовок: сначала получают слиток-электрод в электронно-дуговой печи, к-рый затем переплавляют в вакуумно-дуговой.

Осн. вид термообработки М. с. – отжиг при 900–1300 °С для снятия напряжений. Применяют также гомогенизирующий отжиг слитков и прессованных заготовок при 1600–2200 °С. М. с. с карбидным упрочнением можно подвергать упрочняющей термообработке – закалке с послед. старением; М. с., легированные Ti, Zr и Hf, – химико-термич. обработке в среде, содержащей N_2, что приводит к образованию в структуре сплава нитридных фаз (TiN, ZrN, HfN), значительно повышающих их жаропрочность.

По способу обработки М. с. относят к деформируемым сплавам. Из них обработкой давлением изготовляют прутки, листы, трубы, поковки, проволоку. М. с. удовлетворительно обрабатываются резанием, штампуются, свариваются контактной, а также аргонодуговой (в камерах с нейтральной атмосферой) и электронно-лучевой (в вакууме) сваркой.

М. с. – конструкц. жаропрочные материалы в ракетной технике, авиации, ядерной энергетике; изделия из М. с. используют в качестве нагревателей и экранов высокотемпературных электрич. печей, матриц для литья под давлением, термокомпенсаторов силовых полупроводниковых приборов, электродов в стекольной пром-сти, разл. деталей в электронике и др.

Лит.: Сплавы молибдена, М., 1975; Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена, К., 1983. *М. С. Лейтман.*

МОЛИБДЕ́НА СУЛЬФИ́ДЫ. Надежно охарактеризованы сульфиды Mo_6S_8, Mo_2S_3, MoS_2, MoS_3. Сульфид Mo_6S_8 – метастабильная фаза ромбоэдрич. сингонии ($a = 0{,}6432$ нм, $\alpha = 91{,}34°$, $z = 1$, пространств. группа $R\bar{3}$); устойчив до 470 °С; плотн. 5,1 г/см³; т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 1,8 К; получают из фаз типа MMo_6S_8 вымыванием металла М к-той. Сесквисульфид Mo_2S_3 – квазиодномерные игольчатые серые кристаллы металлоцепочечного типа моноклинной сингонии ($a = 0{,}6092$ нм, $b = 0{,}3208$ нм, $c = 0{,}86335$ нм, $\beta = 102{,}43°$, $z = 2$, пространств. группа $P2_1/m$); плотн. 5,8 г/см³; при −93 °С переходит в триклинную фазу; $\Delta H^0_{обр}$ −221,9 кДж/моль; с понижением т-ры проявляет аномалии в физ. св-вах, что обусловлено образованием кластеров; разлагается перитектически ок. 1600 °С; на воздухе выше 350 °С окисляется; получают из простых в-в.

Дисульфид MoS_2 – серые кристаллы; существует в двух модификациях: гексагон. ($a = 0{,}316$ нм, $c = 1{,}229$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$) и ромбоэдрич. (для гексагон. установки $a = 0{,}3164$ нм, $c = 1{,}839$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R3m$); кристаллич. структуры обеих форм состоят из слоев из атомов Mo, располагающихся между плотноупакованными слоями из атомов S; C^0_p 66,57 Дж/(моль·К); $\Delta G^0_{обр}$ −226,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −234,8 кДж/моль; диамагнетик; полупроводник; в вакууме выше 1100 °С разлагается до Mo_2S_3 и S, на воздухе выше 350 °С окисляется; образует интеркалаты; в природе – минерал молибденит; получают действием паров S или H_2S на Mo или MoO_3 при 600–800 °С.

Трисульфид MoS_3 – темно-коричневое аморфное в-во; в р-рах сульфидов др. металлов образует тиомолибдаты; выше 250 °С в вакууме или инертной атмосфере переходит в MoS_2; получают осаждением H_2S из слабокислых р-ров солей Mo, а также термич. разложением $(NH_4)_2MoS_4$.

М. с. не раств. в воде, соляной и разб. H_2SO_4, окисляются конц. HNO_3; MoS_3 раств. в конц. р-рах щелочей и сульфидов щелочных металлов.

Прир. молибденит – осн. пром. источник Mo; прир. и синтетич. MoS_2 – антифрикц. материал, катализатор гидрогенизации. М. с. – эффективные катализаторы в орг. синтезе; MoS_3 используют для разделения и определения Mo, как катализатор в орг. синтезе, при гидрировании нефти, его можно применять как катодный материал в хим. источниках тока. Двойные сульфиды (фазы Шеврёля) $M_nMo_6S_8$, где M – Ag, Cu, Pb, Sn и др., – перспективные сверхпроводящие материалы.

Лит.: Сверхпроводимость в тройных соединениях, под ред. Э. Фишера и М. Мейпла, пер. с англ., т. 1–2, М., 1985. См. также лит. при ст. *Молибден.* *В. Е. Федоров.*

МОЛИБДЕ́НА ФТОРИ́ДЫ, см. *Молибдена галогениды.*

МОЛИБДЕ́НА ХЛОРИ́ДЫ, см. *Молибдена галогениды.*

МОЛИБДЕ́НОВЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в качестве микроэлемента Mo. Последний участвует в азотном обмене (усвоении азота воздуха), стимулирует биосинтез нуклеиновых к-т и белков, повышает содержание хлорофилла и витаминов в растит. организмах и необходим им в течение всей жизни. При недостатке Mo растения заболевают особым видом пятнистости, не плодоносят и погибают.

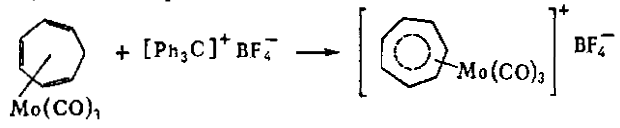
В качестве М. у. используют: молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ (50% Mo); молибдат аммония-натрия $(NH_4)_2MoO_4 \cdot Na_2MoO_4$ (36% Mo) в виде водного р-ра или в смеси с макроудобрениями, напр. суперфосфатом или жидким комплексным удобрением; молибденсодержащие отходы электроламповых и др. произ-в (после нейтрализации аммиаком) в смеси с макроудобрениями (0,001–0,2% Mo).

М. у. применяют на кислых дерново-подзолистых почвах, серых лесных суглинках, выщелоченных и оподзоленных черноземах в осн. под бобовые (зерновые и многолетние травы), а также сахарную свеклу, лен, гречиху и овощные культуры (капуста, салат, шпинат, томаты). Влияние М. у., действующих в течение неск. лет, возрастает при совместном использовании с *борными удобрениями* и известковании почв. Дозы внесения Mo в виде порошка или водного р-ра (г Mo на 1 га): предпосевная обработка семян 25, некорневая подкормка 50–100, введение в почву 100–150. Агрохим. эффективность М. у. характеризуется повышением урожайности зерна и сбора сена соотв. на 15–20 и 20–25%.

Лит Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред. В М Борисова, 2 изд, М, 1980, с 153-55, Федюшкин Б Ф, Минеральные удобрения с микроэлементами Технология и применение, Л, 1989
И Г Гришаев.

МОЛИБДЕНОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Mo—C. Помимо орг. лигандов, связанных с Mo через атом C, в молекулы обычно входят CO, фосфины, амины и др. Наиб. изучен бис[трикарбонил(циклопентадиенил)молибден]-пурпурно-красные кристаллы, т. пл. 215-217 °C (с разл.); раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. В-во устойчиво на воздухе. Синтезируют его взаимод. $Mo(CO)_6$ с циклопентадиеном. Из $[Mo(CO)_3(\eta\text{-}C_5H_5)]_2$ получают производные типа $[Mo(CO)_3X(\eta\text{-}C_5H_5)]$, где X-H, Hal, алкил, арил, ацил, атом металла (со своими лигандами). Известны также соед., в к-рых одна или две группы CO, а иногда и X замещены на *n*- или π-донорные лиганды (фосфины, нитрозил, аллил, циклобутадиен и т. д.), напр. $[RMo(CO)_2(PPh_3)(\eta\text{-}C_5H_5)]$, $[Mo(CO)_2(\eta\text{-}C_3H_5)(\eta\text{-}C_5H_5)]$ и др. Сравнительно хорошо изучены $[MoX_2(\eta\text{-}C_5H_5)_2]$, где X-H, Hal, SR, C_6F_5 и др. Комплекс с X = Cl получают кипячением $[H_2Mo(\eta\text{-}C_5H_5)]$ в хлороформе, остальные-обменом хлора на X.

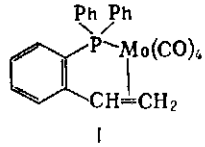
Среди ареновых комплексов наиб. значение имеют арентрикарбонилы $[Mo(CO)_3(\eta\text{-арен})]$, где арен-бензол, мезитилен и др. Это-относительно устойчивые на воздухе желтые в-ва; раств. в полярных орг. р-рителях. Их получают нагреванием арена с $Mo(CO)_6$ или р-цией $[Mo(CO)_3(пиридин)_3]$ с ареном в эфире в присут. эфирата BF_3. Бисареновые комплексы, напр. бис(бензол)молибден, неустойчивы на воздухе. Их получают р-цией арена с $MoCl_5$ в присут. $AlCl_3$ и Al при повышенных т-ре и давлении. Одно из ареновых колец в этих соед. легко замещается на *n*- и π-донорные лиганды (фосфины, аллил и др.) с образованием смешанных производных разных типов, напр. $[MoCl(\eta\text{-}C_3H_5)(\eta\text{-арен})]_2$. Известно неск. типов тропилиевых π-комплексов. Главные - $[MoL_3(\eta\text{-}C_7H_7)]^+$, где L-CO, PPh_3, CH_3CN, и $[Mo(арен)(\eta\text{-}C_7H_7)]^+$. Наиб. важен из них $[Mo(CO)_3(\eta\text{-}C_7H_7)]^+$, получаемый по р-ции:



Это соед. легко обменивает CO на др. лиганды, присоединяет нуклеофилы по кольцу.

Аллильные комплексы известны в виде анионов, напр. $[Mo_2Cl_3(CO)_4(\eta\text{-}C_3H_5)]^-$, и нейтральных молекул, напр. $[Mo(CO)_2XL_2(\eta\text{-}C_3H_5)]$, где L-пиридин, CH_3CN, X-Hal, NCS. Обычно их получают взаимод. $Mo(CO)_6$ или $Mo(CO)_4L_2$ с аллилгалогенидами.

Олефиновые комплексы $[LMo(CO)_5]$ и $[L_2Mo(CO)_4]$, где L-этилен, пропилен и др., получаемые фотохимически из $Mo(CO)_6$ и олефина, весьма неустойчивы. Более устойчивы хелаты со стабилизирующими *n*-донорными лигандами, напр. ф-лы I.



I

Диеновые комплексы $[LMo(CO)_4]$, $[L_2Mo(CO)_2]$, $[LL'Mo(CO)_2]$ и др., где L и L'-циклобутадиен, циклопентадиен, норборнадиен и т. п., значительно более устойчивы, чем олефиновые. Их получают взаимод. полиенов с $Mo(CO)_6$ или циклодимеризацией ацетиленов в присут. $Mo(CO)_6$ (для циклобутадиеновых производных).

Ацетиленовые комплексы $[LMo(CO)_5]$ и $[L_2Mo(CO)_4]$, где L-ацетилен или фенилацетилен, нестабильны. Получают их УФ облучением $Mo(CO)_6$ и соответствующего ацетилена в гексане. Карбеновые комплексы $[Mo\{C(X)(Y)\}(CO)_5]$, где X, Y-OR, NR_2, Alk, Ar, менее устойчивы, чем аналогичные производные Cr и W.

Соединения, содержащие только σ-связанные орг. лиганды, для Mo нехарактерны. Известны, напр., соед. этого типа с тройной связью $Mo{\equiv}Mo-[Mo_2(CH_2SiAlk_3)_6]$ и $[Mo_2(CH_2CAlk_3)_6]$. Др. σ-производные всегда содержат к.-л. стабилизирующие лиганды-$\eta\text{-}C_5H_5$, CO, NO, ТГФ, диоксан, PR_3, NR_3 и др.

Многие М. с. (аллильные, циклопентадиенильные, ареновые и др.) применяют для нанесения металлич. покрытий. Комплексы $[Mo(CO)_3(арен)]$-катализаторы алкилирования, ацилирования и сульфирования ароматич. соединений.

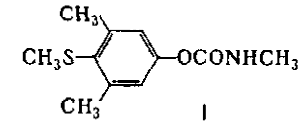
Лит Методы элементоорганической химии Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, кн 2, М, 1974, с 577-643, Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G Wilkinson, v 3, Oxf-N Y, 1982, p 1079-1253
В С Каганович

МОЛЛЮСКОЦИ́ДЫ, хим. ср-ва, уничтожающие моллюсков. М., используемые против голых слизней рода Limax, иногда наз. также лимацидами.

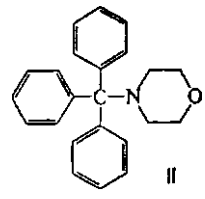
Для борьбы с улитками и слизнями, повреждающими овощные, плодовые, зерновые и др. с.-х. культуры, наиб. широко применяют тетрамер ацетальдегида-метальдегид ($ЛД_{50}$ для крыс 175-290 мг/кг). Его используют в виде гранул-приманок с отрубями, реже-в виде смачивающегося порошка или дуста; норма расхода 0,75-5 кг/га. Механизм действия метальдегида связан с нарушением осморегуляции (усиленное отделение слизи и обезвоживание организма) и повреждением стенок кишечника моллюсков.

Активный М. контактного и кишечного действия-меркаптодиметур (метиокарб, ф-ла I), используют также в виде гранул-приманок или путем опрыскивания.

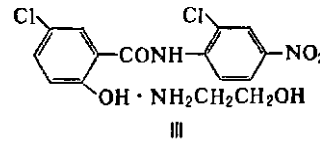
Для борьбы с пресноводными и земноводными моллюсками-переносчиками паразитич. червей трематод, вызывающих болезни людей и животных (фасциолез, шистосоматоз), зараженные водоемы и прибрежные пастбища обрабатывают р-рами медного купороса или более эффективными орг. соед., как, напр., трифенморф (II) или никлосамид (III).



I



II



III

Моллюскоцидным действием обладают также оксиды, соли и комплексные соед. меди; оловоорг. соед., напр. трибутил- и трифенилоловоацетат, *бис*-(трибутилолово)оксид; нек-рые гербициды, напр. ДНОК, ноксинил, параквat, дикват (см. *Гербициды*), и инсектициды, напр. альдикарб (см. *Инсектициды*), а также 5,4'-дихлорсалицилanилид и 2,4-динитро-6-циклогексилфенол (динекс).

Нек-рые М., напр. оксид Cu(I), *бис*-(трибутилолово)оксид, трибутилоловофторнд, используют для приготовления т. наз. необрастающих красок-ср-в защиты морских судов и подводных сооружений от обрастания морскими и пресноводными организмами, в частности сидячими моллюсками.

Применявшиеся ранее в растениеводстве CaO и $CaCN_2$, а также пентахлорфенол и пентахлорфеноляты Na и Cu практич. значение утратили.

Лит Горохов В В, Осетров В С, Моллюскоциды и их применение в сельском хозяйстве, М, 1978, Cremlyn R, Pesticides Preparation and mode of action, Chichester, 1979, p 191-93
Г С Швиндлерман

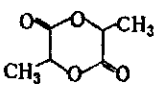
МОЛО́ЧНАЯ КИСЛОТА́ (2-гидроксипропионовая к-та) $CH_3CH(OH)COOH$, мол. м. 90,1; бесцв. кристаллы. Известны L(+)-молочная к-та, D(-)-молочная (мясо-молочная) к-та и рацемич. М. к.-молочная к-та брожения. Для D,L- и D-М. к. т. пл. соотв. 18 °C и 53 °C; т. кип. соотв. 85 °C/1 мм рт. ст. и 103 °C/2 мм рт. ст.; для D-М. к. $[\alpha]_D^{20}$ -2,26 (концентрация 1,24% в воде). Для D,L-М. к. $\Delta H_{обр}^0$ -682,45 кДж/моль; $\Delta H_{пл}^0$ 11,35 кДж/моль; $\Delta H_{исп}$ 110,95

кДж/моль (25 °С), 65,73 кДж/моль (150 °С). Для L-М. к. $\Delta H^0_{сгор}$ – 1344,8 кДж/моль; $\Delta H^0_{обр}$ – 694,54 кДж/моль; $\Delta H^0_{пл}$ 16,87 кДж/моль.

Из-за высокой гигроскопичности М. к. обычно используют ее концентрир. водные р-ры – сиропообразные бесцв. жидкости без запаха. Для водных р-ров М. к. d^{20}_4 1,0959 (40%), 1,1883 (80%), 1,2246 (100%); n^{25}_D 1,3718 (37,3%), 1,4244 (88,6%); η 3,09 и 28,5 мПа·с (25 °С) соотв. для 45,48 и 85,32%-ных р-ров; γ 46,0·10^{-3} Н/м (25 °С) для 1 М р-ра; ε 22 (17 °С). М. к. раств. в воде, этаноле, плохо – в бензоле, хлороформе и др. галогенуглеводородах; pK_a 3,862 (25 °С); pH водных р-ров 1,23 (37,3%), 0,2 (84,0%).

Окисление М. к. обычно сопровождается разложением. При действии HNO_3 или O_2 воздуха в присут. Cu или Fe образуются HCOOH, CH_3COOH, $(COOH)_2$, CH_3CHO, CO_2 и пировиноградная к-та. Восстановление М. к. HI приводит к пропионовой к-те, а восстаиовление в присут. Re-черни – к пропиленгликолю.

М. к. дегидратируется до акриловой к-ты, при нагр. с HBr образует 2-бромпропионовую к-ту, при взаимод. Ca-соли с PCl_5 или $SOCl_2$ – 2-хлорпропионилхлорид. В присут. минер. к-т происходит самоэтерификация М. к. с образованием лактона ф-лы I, а также линейных полиэфиров. При взаимод. М. к. со спиртами образуются гидроксикислоты $RCH_2CH(OH)COOH$, а при взаимод. солей М. к. со спиртами – эфиры. Соли и эфиры М. к. наз. лактатами (см. табл.).



I

М. к. образуется в результате молочнокислого брожения (при скисании молока, квашении капусты, солении овощей, созревании сыра, силосовании кормов); D-М. к. обнаружена в тканях животных, растений, а также в микроорганизмах.

В пром-сти М. к. получают гидролизом 2-хлорпропионовой к-ты и ее солей (100 °С) или лактонитрила $CH_3CH(OH)CN$ (100 °С, H_2SO_4) с послед. образованием эфиров, выделение и гидролиз к-рых приводит к продукту высокого качества. Известны др. способы получения М. к.: окисление пропилена оксидами азота (15–20 °С) с послед. обработкой H_2SO_4, взаимод. CH_3CHO с CO (200 °С, 20 МПа).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЛАКТАТОВ

Показатель	Метиллактат	Этиллактат	Бутиллактат
Т.пл., °С	– 66	–	– 28
Т.кип., °С	144,8	154	187
d^{20}_4	1,0939	1,0348	0,9837
n^{20}_D	1,4139	1,4132	1,4217
η, МПа·с	2,92 (25 °С)	2,681 (20 °С)	–
γ, мН/м	–	29,2	28,8
Т.всп., °С			
закрытый сосуд	49	46	71
открытый сосуд	61	–	75
Т.самовоспл., °С	385	400	380
Р-римость в 100 г воды	смешивается	смешивается	4,36% (по массе)

М. к. применяют в пищ. пром-сти, в протравном крашении, в кожевенном произ-ве, в бродильных цехах в качестве бактерицидного ср-ва, для получения лек. ср-в, пластификаторов. Этил- и бутиллактаты применяют в качестве р-рителей эфиров целлюлозы, олиф, растит. масел; бутиллактат – также как р-ритель нек-рых синтетич. полимеров.

Мировое произ-во М. к. 40 тыс. т (1983).

Лит.: Holten C. H., Lactic acid. Properties and chemistry. Lactic acid and derivatives, Weisheim, 1971.

Ю. А. Трегер.

МОЛЯ́ЛЬНОСТЬ, см. *Концентрация.*

МОЛЯ́РНОСТЬ, см. *Концентрация.*

МОНЕ́ЛЬ-МЕТАЛЛ, см. *Никеля сплавы.*

МОНОАМИНОКСИДА́ЗЫ [амин : кислород – оксидоредуктазы (дезаминирующие) (содержащие флавин), МАО], ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие окислит. дезаминирование алифатич. жирно-ароматич. и гетероциклич. моноаминов по схеме:

$$RCH_2CH_2NH_2 + М.—ФАД \rightarrow RCH_2CH{=}NH + М.—ФАД \cdot H_2$$

$$RCH_2CH{=}NH + H_2O \rightarrow RCH_2CHO + NH_3$$

$$М.—ФАД \cdot H_2 + O_2 \rightarrow М.—ФАД + H_2O_2$$

М. – моноаминооксидаза, ФАД (флавинаденинди нуклеотид) – кофермент (см. *Рибофлавин*).

М. – гликопротеин, в углеводную часть к-рого входят остатки сиаловой к-ты и гексозаминов. Молекула фермента состоит из двух субъединиц (мол. масса каждой ок. 60 тыс.), на одной из к-рых находится активный центр, содержащий ФАД. В состав активного центра входят также остатки гистидина и по крайней мере 2 из 7–8 принадлежащих ферменту групп SH, к-рые необходимы для проявления каталитич. активности. Величина pH, при к-рой проявляется макс. каталитич. активность, зависит от источника фермента и находится в области 7,5–9,0; p*I* 4,7–5,3. Известны первичные структуры нек-рых М. и созданы гипотетич. модели строения их активного центра.

Два осн. изофермента М. (А и Б) различаются по аминокислотному составу, мол. массе субъединиц (примерно на 3 тыс.), чувствительности к ингибиторам и по субстратной специфичности. Наиб. специфич. ингибитор М. А – N-3-(2,4-дихлорфенокси)пропил-N-метил-2-пропиниламин (хлоргилин); М. Б избирательно ингибируется N-(1-метил-2-фенилэтил)-N-метил-2-пропиниламином (депренилом). Эти ингибиторы необратимо алкилируют ФАД. Специфичность обоих ингибиторов проявляется только в низких концентрациях. Существуют также ингибиторы др. строения и механизма действия, напр. производные гидразина (см. *Антидепрессанты*). Специфич. субстраты М. А – серотонин и норадреналин, М. Б – 2-фенилэтиламин и бензиламин. Обе формы М. одинаково хорошо окисляют тирамин [2-(4-гидроксифенил)-этиламин].

М. содержится гл. обр. в печени, почках, мозге, тромбоцитах и плаценте млекопитающих, в печени и мозге рыб, а также в нек-рых бактериях, напр. в кокках Sarcina luteae. Обычно фермент расположен в мембранах митохондрий в комплексе с фосфолипидами, в нек-рых клетках М. находится в мембранах эндоплазматич. ретикулума и в цитоплазме. Считается, что М. защищает организмы от воздействий биогенных аминов путем их инактивации и регулирует содержание серотонина и норадреналина в нервной ткани. Мн. продукты р-ций, катализируемых М., также обладают биол. активностью и способны оказывать специфич. воздействие на обмен в-в.

Активность М. чаще всего определяют с помощью аминов, меченных ^{14}C, анализируя образование меченых альдегидов, избирательно экстрагируемых нек-рыми орг. р-рителями; применяют также методы, основанные на определении NH_3 и H_2O_2.

В пром-сти иммобилизованные М. используют в тирамин-чувствит. электродах, предназначенных для контроля свежести мяса.

Лит.: Горкин В. З., Аминоксидазы и их значение в медицине, М., 1981; Monoamine oxtidase. Basic and clinical frontiers, ed. by K. Kamijo, E. Usdin, T. Nagatsu, Amst.–Oxf.–Princeton, 1982; Structure and functions of amine oxidases, ed. by B. Mondovi, Florida, 1985.

В. А. Пеккель.

МОНОГЛИ́М, см. *Глимы.*

МОНОКРИСТА́ЛЛОВ ВЫРА́ЩИВАНИЕ, проводят разл. методами, обеспечивающими получение индивидуальных кристаллов заданного размера, формы и дефектности. При М. в. заранее полученные мелкие кристаллы (затравку) помещают в пересыщ. среду (пар, р-р, расплав, твердое в-во) и выдерживают там до укрупнения затравки. Пересыщение и т-ру среды поддерживают такими, чтобы затравка росла со скоростью 10^{-7}–10^{-1} мм/с без спонтанного образования центров кристаллизации с сохранением морфологич. устойчивости (см. *Кристаллизация*). Монокристалличность вы-

ростых кристаллов проверяют методом рентгеноструктурного анализа. Иногда в качестве затравки используют кристаллы, образовавшиеся в пересыщ. среде в начале выдержки (самозатравка). Из пара проводят М. в. в-в, летучих или образующих летучие соед. при т-ре кристаллизации, а также продуктов их взаимод. или термич. разложения, из р-ра – хорошо растворимых в-в и продуктов их взаимод., из расплава – конгруэнтно плавящихся в-в, из твердой фазы – тугоплавких и коррозионноактивных в-в.

Выращивание из пара. Исходное поликристаллич. или аморфное в-во помещают в источник пара (питатель) и нагревают до испарения. Пары в-ва из источника диффундируют или переносятся с потоком газа-носителя в зону, где находится затравка, охлажденная относительно источника (метод десублимации). В качестве источника используют также в-ва, при разложении к-рых на затравке образуется кристаллизующееся в-во. Затравку при этом нагревают до т-ры, при к-рой разложение исходного в-ва происходит с достаточной скоростью (метод ван Аркела и де Бура). Иногда в пар вводят реагенты, к-рые взаимод. на пов-сти затравки с образованием кристаллизующегося в-ва (метод хим. кристаллизации, см. *Химическое осаждение из газовой фазы*). Если в-во является нелетучим, но образует летучие термически неустойчивые соед. с к.-л. другим в-вом (транспортирующим реагентом), то М. в. проводят методом хим. транспорта. При этом источник и затравку помещают в пары транспортирующего реагента, а затравку нагревают относительно источника; в результате в источнике образуется летучее соед., к-рое переносится к затравке, где разлагается с регенерацией транспортирующего реагента (см. *Химические транспортные реакции*). Монокристаллич. пленки (напр., Ge) получают конденсацией мол. пучков на пов-сти затравки (метод Векшинского).

Нитевидные кристаллы («усы») выращивают т. наз. ПЖК-методом. При этом на пов-сть затравочного кристалла перед его контактом с паром (П) наносят капли жидкости (Ж), хорошо растворяющей кристаллизующееся в-во и не растекающейся по кристаллу (К). Каждая капля поглощает в-во из пара, становится пересыщенной и обеспечивает рост той части кристалла, к-рая смочена ею; если рост из капли идет быстрее, чем из пара, то под каплей вырастает нитевидный кристалл, сечение к-рого близко к диаметру капли. ПЖК-методом получают, напр., кристаллы Si, Ge (р-ритель – расплав Au) и SiC (р-ритель – расплав Al) размером 1 × 200 мкм; методом хим. транспорта – соед. типа $A^{III}B^{V}$ размером до 5 см (транспортирующие реагенты – I_2, Cl_2, летучие хлориды); методом хим. кристаллизации – SiC и $TiBr_2$ размером до 0.5 см с малым кол-вом дефектов; методом ван Аркела и де Бура – кристаллы особо чистых тугоплавких металлов (Cd, Zn, Co); методом десублимации – металлов (W, Ta, Nb), неорг. солей (LiF, MgF_2, $CuCl_2$) и орг. в-в (антрацена и уротропина) разного размера.

Выращивание из расплава. Контейнер с расплавом и затравкой охлаждают так, чтобы затравка всегда была холоднее расплава, но переохлаждение на ее пов-сти было невелико и затравка росла без дендритообразования или появления «паразитных» кристаллов. Этого достигают разными способами: меняя т-ру нагревателя (метод Стронга – Штёбера), перемещая нагреватель относительно контейнера (метод Бриджмена – Стокбаргера), размещая затравку на неподвижном охлаждаемом стержне (метод Наккена), вытягивая затравку из расплава по мере роста кристалла без вращения (метод Киропулоса) или с вращением (метод Чохральского). Затравке или щели, из к-рой вытягивают кристалл, иногда придают спец. форму, выращивая кристаллы разного профиля (метод Степанова). Особенно широко распространен метод Чохральского, при к-ром затравку закрепляют на охлаждаемом стержне, опускают в расплав, а затем вытягивают из расплава при непрерывном вращении стержня. Метод используют для пром. получения металлич. и полупроводниковых кристаллов размером 1–50 см с регулированием их качества (дефектности) путем изменения скоростей вращения и вытягивания затравки. Иногда, не вводя затравки, контейнер локально охлаждают, напр. потоком воздуха, добиваясь образования самозатравки на наиб. холодном месте и ее направленного роста (метод Обреимова – Шубникова).

При получении сверхчистых монокристаллов затравку вытягивают из расплавленной части слитка кристаллизующегося в-ва, а нерасплавленная часть слитка играет роль контейнера (бестигельный метод). В методе зонной плавки контейнер нагревают так, что формируется узкая зона расплава у пов-сти затравки.

В широко распространенном методе Вернейля порошок кристаллизующегося в-ва высыпают из бункера на пов-сть затравки, помещенной под пламенем горелки или газового разряда; проходя через пламя, частицы порошка плавятся и в виде капель достигают пов-сти затравки, где закристаллизовываются.

Методы Строига – Штёбера и Наккена чаще всего используют для выращивания крупногабаритных кристаллов легкоплавких орг. в-в (нафталина размером 20–50 см, бифталата калия размером 1–20 см); методы Бриджмена – Стокбаргера и Киропулоса – кристаллов неорг. солей (NaCl и KCl размером 20–90 см); методы Чохральского и зонной плавки – кристаллов металлов и полупроводников (Ge, Si, GdAs, ZnAs размером 1–50 см); метод Степанова – металлич. кристаллов сложной формы (труб из Al и лопаток турбин размером до 1 м); метод Вернейля – тугоплавких оксидов и солей, легированных примесями (корунда и рубина в виде стержней длиной до 3 м).

Выращивание из жидкого раствора. Методы применяют для в-в, хорошо р-римых при т-ре выращивания. Затравку закрепляют на неподвижном или вращающемся кристаллоносце и помещают в насыщ. р-р, после чего р-р охлаждают, испаряют р-ритель или добавляют высаливающий агент (см. *Высаливание*). Иногда р-р подпитывают кристаллизующимся в-вом, для чего организуют циркуляцию р-ра между нагретой зоной растворения, где находятся подпитывающие кристаллы, и холодной зоной роста, где расположена затравка (метод температурного перепада). Если р-рителем является вода и р-римость кристаллизующегося в-ва мала при обычных условиях, но возрастает с увеличением т-ры, то М. в. ведут в автоклавах при т-ре до 800 К и давлении до 300 МПа (метод гидротермального синтеза) (см. *Гидротермальные процессы*). Для малорастворимых в-в используют метод хим. кристаллизации, при к-рой в суспензию затравочных кристаллов в р-рителе добавляют р-ры реагентов, разбавленных настолько, чтобы после их смешивания не происходило спонтанного зародышеобразования. Чтобы вырастить крупные кристаллы малорастворимых в-в, используют метод встречной диффузии. В этом методе затравку помещают в трубку с гелем, а р-ры реагентов вводят в разные концы трубки; реагенты медленно диффундируют в геле, создавая вокруг затравки небольшое устойчивое пересыщение. Используют также электролиз с образованием монокристаллов на электродах.

Методы охлаждения водных р-ров, испарения р-рителя и температурного перепада используют для выращивания кристаллов сегнетовой соли размером 30–80 см и KH_2PO_4 размером 30–60 см, применяемых для пьезоэлементов; методом высаливания выращивают кристаллы белков и нуклеиновых к-т; методом хим. кристаллизации – микрокристаллы AgI размером 0,1–10 мкм для фотоэмульсий; методом гидротермального синтеза – кристаллы кварца и сапфира размером до 50 см для приборостроения и ювелирной пром-сти; методом охлаждения р-ра в расплаве металла – кристаллы GaP размером до 1 см для электролюминесцентных датчиков; охлаждения р-ра в расплаве солей – иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ размером до 2 см для твердотельных лазеров.

При выращивании из твердой фазы поликристаллич. образец нагревают чуть ниже т-ры плавления, вызывая собирательную рекристаллизацию и укрупнение одного из кристаллов (самозатравки) за счет поглощения др. кристаллов. В методе деформац. отжига (часто после предварит.

деформирования) образец перемещают в температурном поле, добиваясь, чтобы в образце сформировалась узкая высокотемпературная зона, двигающаяся от самозатравки вдоль образца, последовательно превращая его в монокристалл. Если в-во подвержено полиморфным превращ., то методом Андраде получают монокристаллы низкотемпературной модификации. При этом движущуюся зону поддерживают при т-ре несколько выше т-ры превращ., а скорость перемещения делают соизмеримой со скоростью превращ.; в результате в-во, попав в зону, переходит в высокотемпературную модификацию, а выйдя из зоны, возвращается к исходной низкотемпературной модификации, но уже в монокристаллич. форме. Если превращ. происходит слишком медленно, то образец длительно выдерживают значительно выше т-ры превращ., а иногда поочередно выше и ниже этой т-ры (метод термоциклирования).

Методом деформац. отжига получают, напр., кристаллы Mo и сплава Ti—Mo размером до 1–3 см (растяжение на 1–3%, отжиг при 1300–2300 К неск. часов); методом Андраде–кристаллы Al в виде листов и стержней длиной до 1 м (обработка при 650–950 К, скорость перемещения 10^{-2} мм/с); методом полиморфных превращ.–кристаллы алмаза и BN размером 0,1–0,5 см (т-ра 1600–2000 К, давление до 8 ГПа); методом термоциклирования–α-Zr сантиметровых размеров (обработка при 1110–1500 К в течение 10 сут).

Методы М. в. позволяют получать кристаллы разиообразной чистоты и дефектности при скоростях роста до 10^{-3} мм/с (из пара или р-ра) и до 10^{-1} мм/с (из расплава или твердой фазы). В лабораториях выращивают монокристаллы более 200 тыс. в-в, а в пром-сти–более 20 тыс.

Лит.: Лодиз Р., Паркер Р. Л., Рост монокристаллов, пер. с англ., М., 1974; Рост кристаллов, под ред. К. Гудмана, пер. с англ., т. 1–2, М., 1977–80; Козлова О. Г., Рост и морфология кристаллов, 3 изд., М., 1980.

И. В. Мелихов.

МОНОКРИСТА́ЛЛЫ, см. *Кристаллы, Монокристаллов выращивание.*

МОНОМЕ́РЫ (от греч. mónos – один и méros – часть), низкомолекулярные соед., молекулы к-рых способны реагировать между собой или с молекулами др. соед. с образованием полимеров. М. служат соед., содержащие кратные связи (напр., олефины, диены, ацетилены, производные ненасыщ. карбоновых к-т) или циклич. группировки (оксиды олефинов, лактамы, лактоны), а также соед. с функц. группами (напр., дикарбоновые к-ты, аминокислоты, гликоли, фенолы, диамины). М., участвующие в сополимеризации или сополиконденсации, наз. сомономерами. Широко используют этилен, пропилен, бутадиен, изопрен, стирол, винилхлорид, акрилонитрил, метилметакрилат, капролактам, терефталевую к-ту, этиленгликоль, фенол, формальдегид.

МОНОМОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ РЕА́КЦИИ, элементарные хим. р-ции, в к-рых изменяется состав или строение только одной молекулы, радикала или иона, напр. распад, изомеризация. Часто М. р., особенно распад молекулы (обычно на два фрагмента), являются начальными стадиями сложных процессов–крекинга, деструкции полимеров и др. В газах при повышении т-ры T или уменьшении плотности хим. равновесие смещается в сторону продуктов распада, вследствие чего значительно возрастают теплоемкость и энтальпия системы. Константы равновесия М. р. необходимы для расчета равновесного состава и термодинамич. ф-ций газов и приводятся в справочниках.

М. р., как правило, эндотермичны, и для р-ции необходима активация–переход частицы А в активное состояние А*, энергия к-рого достаточна для преодоления потенц. барьера на пути р-ции. Активная молекула может самопроизвольно превратиться в продукт либо дезактивироваться. Эти качеств. черты М. р. описываются схемой Линдемана:

$$A + M \underset{\text{дезактивация}}{\overset{\text{активация}}{\rightleftarrows}} A^* + M, \quad A^* \rightarrow \text{продукт},$$

где М – частицы среды (атомы, молекулы, электроны, ионы) или стенка сосуда. Стадия самопроизвольного распада в более детальной схеме (Р. А. Маркус, О. К. Райс) представляется двумя последоват. переходами: $A^* \rightarrow A^{\neq} \rightarrow$ продукт, где $A^{\neq}$ – переходное состояние (активир. комплекс), в к-ром энергия, достаточная для р-ции, уже сосредоточена на разрываемой связи (в общем случае – на *координате реакции*). Константа скорости М. р. $k = -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt}$, где [A] – концентрация реагирующих молекул, t – время. При заданной т-ре k пропорциональна давлению p в области низких p (обозначается k_0) и не зависит от p в области достаточно высоких p (обозначается k_∞). В переходной области давлений k монотонно изменяется от k_0 до k_∞. Для молекул, состоящих из 5–10 атомов, при ~300–1000 К середина переходной области, определяемая условием $k/k_\infty = 1/2$, расположена обычно при $p \sim 10^2$–10^4 Па. С уменьшением числа атомов в молекуле и с повышением T переходная область смещается в сторону бо́льших p. В рамках схемы Линдемана зависимость k от p объясняется тем, что при низких p лимитирующая стадия р-ции – активация, имеющая второй порядок, а при высоких p – стадия $A^* \rightarrow$ продукт, имеющая первый порядок. В двухатомных молекулах имеется всего одна колебат. степень свободы, и колебания всегда соответствуют движению вдоль координаты р-ции. Состояния A^* и $A^{\neq}$ двухатомной молекулы тождественны, самопроизвольный распад происходит за время порядка периода колебаний. Это время практически всегда настолько мало, что ниж. граница переходной области давлений соответствует очень бо́льшим плотностям, не реализуемым в газах. Поэтому диссоциация двухатомных молекул в газах всегда имеет второй порядок. Для М. р. в конденсир. средах k практически не зависит от p.

Наблюдаемая зависимость k_∞ от T приближенно описывается ур-нием Аррениуса с энергией активации E_∞, к-рая для распада обычно мало отличается от энергии D разрываемых связей, и предэкспоненц. множителем A, значение к-рого составляет в бо́льшинстве случаев 10^{13}–10^{15} $с^{-1}$. Бо́льшие значения A могут соответствовать случаям, когда при переходе $A^* \rightarrow A^{\neq}$ в молекуле появляются новые вращат. степени свободы. Существ. отклонения E_∞ от D и аномально малые значения A могут наблюдаться, если р-ция идет по т. наз. неадиабатическому каналу (т. е. с изменением электронного состояния молекул). С повышением т-ры адиабатич. канал протекания р-ции (без изменения электронного состояния молекул) дает бо́льший вклад в суммарное значение константы скорости. В той области т-р, где протекание р-ции по обоим каналам дает сопоставимые вклады, константу скорости k выражают в виде суммы двух ур-ний Аррениуса – с двумя значениями энергии активации и предэкспоненц. множителя. Зависимость k_0 от T выражена слабее, чем k_∞.

Р-ция, обратная мономолекулярному распаду, является бимолекулярной и имеет третий (при низких p) или второй (при высоких p) порядок. Изомеризация является М. р. как в прямом, так и в обратном направлении.

Существует неск. теоретич. представлений, на основании к-рых возможен приближенный расчет константы скорости М. р. Для адиабатич. р-ций наиб. удовлетворит. результаты дает статистич. теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (сокращенно РРКМ). В этой теории предполагается, что заселенности всех квантовых состояний молекулы с одинаковой энергией одинаковы независимо от различий в скорости возникновения и гибели каждого состояния. Это позволяет найти ф-цию распределения молекул по энергии $f(E)$, к-рая содержит лишь усредненные константы скорости перехода из состояния с энергией E' в состояние с энергией E [обозначается $k(E, E')$] и самопроизвольного распада [обозначается $k(E)$]. Ф-ция $k(E)$ вычисляется на основе *активированного комплекса теории* и выражается соотношением:

$$k(E) = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{W^{\neq}(E-D)}{\Omega(E)},$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, $W^{\neq}(E-D)$ – число состояний активир. комплекса с энергией в интервале значений от нуля до $(E-D)$, причем учитываются все состояния, кроме относящихся к координате р-ции, $\Omega(E)$ – плотность колебат. и вращат. состояний, т. е. число состояний молекулы, приходящихся на единичный интервал энергии вблизи E. Ф-ция $k(E, E')$ определяется механизмом передачи энергии при столкновениях. Если вероятность дезактивации при одном столкновении близка к единице (т. наз. сильные столкновения), эта ф-ция имеет вид:

$$k(E, E') \approx Z\frac{\exp(-E/T)}{Q},$$

где Q – статистич. сумма, Z – число столкновений в единицу времени (газокинетич. число). Расчет $f(E)$, k, k_∞ и k_0 производят по ф-лам:

$$f(E) \approx \frac{Z\exp(-E/T)}{Z + k(E)};$$

$$k \approx Z\int_0^\infty \frac{k(E)\Omega(E)\exp(-E/T)\,dE}{Z + k(E)};$$

$$k_\infty = \frac{\kappa T}{2\pi\hbar}\frac{Q^{\neq}}{Q}\exp(-D/\kappa T);$$

$$k_0 \approx \frac{Z\Omega(D)\kappa T\exp(-D/\kappa T)}{Q},$$

где κ – постоянная Больцмана, $Q^{\neq}$ – статистич. сумма активир. комплекса. Результаты вычислений k_0 для др. механизмов активации интерпретируют посредством замены Z на βZ, где β – коэф., определяемый механизмом активации и т-рой. Выражение для k_∞ не зависит от механизма активации.

Константы k_∞ и k_0 вычисляют с точностью в среднем до множителя 3–10. Погрешность в осн. связана с неопределенностью исходных данных о $k(E, E')$ и $W^{\neq}(E-D)$, ведущей к погрешностям вычислений соотв. β и $Q^{\neq}$. Удовлетворит. результаты удается получить путем коррекции множителей β и $Q^{\neq}$ по эксперим. данным с o_0 и k_∞ при одном значении т-ры (или в узком интервале т-р). Сравнение результатов вычислений с экспериментом показывает, что β слабо уменьшается с возрастанием т-ры, а при ~ 1000 К, как правило, по порядку величины β составляет 0,1. Это свидетельствует о значит. отклонении механизма активации от механизма сильных столкновений.

Дальнейшее развитие теории связано с исследованиями возможных динамич. ограничений, налагаемых на перераспределение энергии и на скорость самопроизвольного превращ. активной молекулы, более точным количеств. определением $k(E, E')$ на основе эксперим. данных об эффективных сечениях передачи энергии при столкновениях или квантовомех. расчетов. Наряду с аналит. подходами к решению этих вопросов быстро развиваются методы численного моделирования на ЭВМ процессов внутримолекулярного движения, активации и дезактивации. Как правило, моделирование проводится в рамках классич. механики.

Совр. практика ставит и принципиально новые задачи – изучение кинетики М. р. в неравновесных условиях или при неравновероятном распределении заданной энергии по разл. группам степеней свободы реагирующей молекулы. Такие условия реализуются, напр., при избират. воздействии внеш. источников энергии на нек-рые степени свободы молекулы (возбуждение колебат. состояний молекулы электронным ударом в плазме электрич. разряда, ИК излучением лазера и т. д.) в быстрых газодинамич. процессах (сжатие в ударных волнах, истечение газа из сопла в разреженное пространство и др.). Подобные задачи не м. б. решены в рамках статистич. теории и требуют более детального изучения в кинетике М. р. роли разл. видов внутримолекулярного движения (колебаний определенного типа, вращений, электронного возбуждения) и разл. процессов передачи энергии при столкновениях. В ряде случаев кинетику М. р. удается исследовать в рамках обобщенной статистич. теории путем представления неравновесной среды или системы колебат. и вращат. степеней свободы молекулы в виде неск. подсистем, каждая из к-рых характеризуется своим значением т-ры (см. *Неравновесная химическая кинетика*).

Лит.: Робинсон П., Холбрук К., Мономолекулярные реакции, пер. с англ., М., 1975; Кузнецов Н. М., Кинетика мономолекулярных реакций, М., 1982.

Н. М. Кузнецов.

МОНОМОЛЕКУЛЯ́РНЫЙ СЛОЙ (монослой), слой в-ва толщиной в одну молекулу на пов-сти раздела фаз. Возникает при адсорбции, поверхностной диффузии, в результате испарения р-рителя из р-ра, содержащего нелетучий компонент. На твердых пов-стях М. с. обычно образуется вследствие адсорбции ПАВ из разбавл. р-ров или газов при относительно низких давлениях. С ростом концентрации (или давления пара) адсорбируемого в-ва М. с. может переходить в полимолекулярный поверхностный слой.

Емкостью М. с. n_m наз. предельное заполнение молекулами адсорбир. в-ва пов-сти адсорбента. Если известна средняя площадь s_m, занимаемая в насыщенном М. с. адсорбир. молекулой, то уд. пов-сть адсорбента $A = n_m s_m N_A$, где n_m выражена в молях на единицу массы адсорбента, N_A – постоянная Авогадро. При эксперим. определении уд. пов-сти высокодисперсных порошков или высокопористых тел в качестве адсорбируемого в-ва обычно используют N_2 или Ar, для к-рых s_m равна 0,162 и 0,166 $нм^2$ соотв. и слабо зависит от природы адсорбента.

На пов-сти жидкости М. с. нерастворимых и слаборастворимых ПАВ могут находиться в разл. «агрегатных» состояниях. Если расстояние, разделяющее молекулы в М. с., велико по сравнению с их размерами и молекулы почти не взаимод., слой наз. газообразным (*G*-пленка). М. с. с предельно плотной упаковкой молекул наз. конденсированным; его уподобляют двухмерной жидкости (*L*-пленка) или двухмерному твердому телу (*S*-пленка). В газообразном М. с. на границе водная среда – газ гидрофобные группы дифильных молекул ПАВ располагаются вдоль пов-сти раздела фаз, в конденсированных М. с. они ориентированы по нормали или под углом к межфазной пов-сти. Макромолекулы в М. с. могут находиться в виде клубков, спиралей или иных структурных форм. Молекулы линейных полимеров обычно принимают плоскую конформацию, располагаясь вдоль пов-сти раздела фаз. Однако отдельные участки цепи могут образовывать «петли» и «хвосты», выступающие далеко за пределы поверхностного слоя. Нек-рые макромолекулы, напр. белковые, имеющие в р-ре форму спиралей, при выходе из объема фазы в поверхностный слой полностью или частично разворачиваются. Граница (подвижный барьер), отделяющая на пов-сти участок чистой жидкости от участка, покрытого М. с., испытывает давление, наз. поверхностным или плоским (двухмерным). В общем случае $\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma)$, где σ_0 и $\sigma(\Gamma)$ – поверхностное натяжение соотв. чистой жидкости и жидкости, покрытой М. с., к-рый образовался в результате адсорбции в-ва массой Г, определяемой согласно известному адсорбц. ур-нию Гиббса (обычно Г выражают в молях на единицу площади межфазной пов-сти). В случае нерастворимого ПАВ π м. б. измерено непосредственно с помощью прибора, наз. пленочными весами, или весами Ленгмюра. Данные измерений позволяют строить изотермы в координатах π – площадь s, приходящаяся на одну молекулу (или $\pi s - \pi$), по виду к-рых изучают состояние М. с. в зависимости от его насыщения, т-ры T, хим структуры ПАВ, состава и св-в жидкой фазы. Разреженный М. с. характерен для малых значений Г

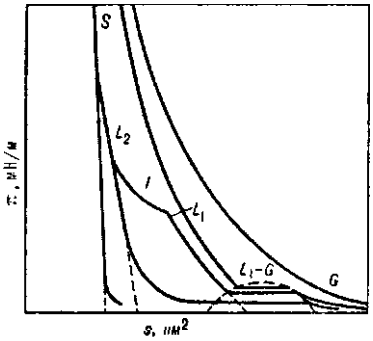


Диаграмма состояния мономолекулярного слоя в координатах поверхностное давление π – площадь s, приходящаяся на одну адсорбир. молекулу. G, L_2, I, L_1 и S – соотв. газообразное, жидкоконденсированное, промежуточное, жидкорастянутое и твердоконденсированное состояния.

(или π) и достаточно высоких т-р. Насыщенные М. с. могут быть жидкорастянутыми (L_1-пленки), жидкоконденсированными (L_2-пленки) и твердоконденсированными, или твердыми (S-пленки). В нек-рых случаях по наклону линейного участка изотермы в координатах $\pi s - \pi$ можно определить значения s_m (см. рис.).

Переход от состояния L_1 к L_2 иногда идет через промежут. состояние I. Возможны условия, при к-рых вообще не реализуются нек-рые из состояний М. с. Переход $L \rightarrow G$ при снижении π или $G \rightarrow L$ при возрастании π осуществляется через «гетерог.» область, где при π = const в термодинамич. равновесии находятся участки пов-сти, покрытые М. с. в состояниях L и G. Состояние G описывается ур-нием, аналогичным ур-нию Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{a}{s^2}\right)(s - b) = kT,$$

где a – эмпирич. постоянная, характеризующая силу межмол. взаимодействий в М. с., b – эффективная площадь сечения молекулы (обычно принимают $b \approx s_m$), k – постоянная Больцмана.

В эксперим. исследованиях М. с. образуются также при переносе конденсир. пленок нерастворимых ПАВ с пов-сти жидкости на пов-сть пластины из металла, стекла или др. материала при пересечении границы жидкости с газовой (обычно воздушной) средой (метод Ленгмюра – Блоджет). В зависимости от направления перемещения пластины возможна «прямая» или «обратная» ориентация молекул ПАВ на твердой подложке и соотв. гидрофобизация или гидрофилизация пластины. Несколько М. с., нанесенных последовательно, позволяют получать полимолекулярные пленки с высокой степенью упорядоченности.

Структура и св-ва М. с. сильно зависят от строения образующих его молекул, степени ионизации полярных групп, природы контактирующих фаз и др. М. с., особенно S- и L-пленки, влияют на скорость массопереноса через пов-сть раздела фаз, трение, адгезию. М. с. нек-рых в-в эффективно снижают испарение летучих нефтепродуктов, защищают металлы от коррозии. Состояние М. с., его электрич. и реологич. св-ва решающим образом сказываются на устойчивости эмульсий и пен. Важную роль играют М. с. (липидные, липопротеидные и др.) в клеточных мембранных процессах.

Лит.: Адамсон А., Физическая химия поверхностей, пер. с англ., М., 1979; Измайлова В. Н. и др., в кн.: Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества, Л., 1984, с. 90–161; Рохленко А. А., там же, с. 162–76; Джейкок М., Парфит Дж., Химия поверхности раздела фаз, пер. с англ., М., 1984; Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость, пер. с англ., 2 изд., М., 1984. *Л. А. Шиц.*

МОНОНИТЬ, одиночная нить очень большой длины, не делящаяся в продольном направлении. В поперечном направлении размеры М. составляют 0,03–1,5 мм и более. Толстые М. имеют след. назв.: жилка, щетина, волос, соломка, пленочная нить. М. выпускают неокрашенными и окрашенными (крашение в массе), с разл. формой поперечного сечения (преим. круглой или плоской).

Формуют М. обычно из расплавов синтетич. полимеров, напр. полиамидов, полиэтилентерефталата, полиолефинов, пластифицир. сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом (СВХ), реже из р-ров (таким способом получают гидратцеллюлозную М.). Пленочные М. получают разрезанием (расщеплением) одноосно ориентированных пленок на полоски.

Технология произ-ва М. мало отличается от условий получения обычных (комплексных) хим. нитей (см. *Формование химических волокон*), однако с увеличением толщины М. необходимы снижение скорости формования (в 1,5–2 раза), а на стадиях ориентац. вытяжки, промывки и сушки – более длит. обработка. При получении М. расплав продавливают через фильеру с одним или неск. отверстиями; дальнейшие обработку и прием каждой М. осуществляют раздельно. Наиб. толстые М. формуют из расплавов в водную охладит. ванну. Линейную плотность М. и форму поперечного сечения регулируют подачей р-ра или расплава, конфигурацией отверстия фильеры, величиной фильерной и мех. ориентац. вытяжки, т-рой обработки, конструкцией транспортирующих элементов. Для придания толстым М. калиброванных размеров, наряду с ориентац. вытяжкой в 4–8 раз, применяют волочение через отверстия заданного диаметра.

Осн. св-ва М. близки к св-вам обычных комплексных нитей (см. *Волокна химические*, а также табл.). Для полиамидных М. характерны высокие прочность, устойчивость к истиранию и знакопеременным деформациям, прочность в узле и петле, достаточная атмосферостойкость, однако они имеют невысокий модуль упругости, нестойки к действию щелочей и к-т. М. из полиэтилентерефталата, наряду с высокой прочностью, обладают повышенными модулем упругости и износостойкостью; они более гидрофобны, чем полиамидные М., имеют высокую био- и атмосферостойкость. Полиолефиновые М. имеют высокие прочность, устойчивость к знакопеременным деформациям, гидрофобность, хим. стойкость, однако обладают низкими атмосферо- и износостойкостью. М. из СВХ гидрофобны, износостойки; для них характерны высокие электроизоляц. св-ва, однако сравнительно невысокие прочность и устойчивость к знакопеременным деформациям.

Гидратцеллюлозные М. (в осн. вискозные) имеют низкие прочность и усталостные характеристики, гидрофильны, легко окрашиваются, обладают низкой био-, хим- и атмосферостойкостью.

Полиамидные М. применяют для изготовления чулок, рыболовных сетей, малярных кистей, зубных, одежных, обувных и техн. щеток, застежек «молния», как рыболовную леску, прозрачные швейные нитки и др.; полиэтилентерефта-

СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ МОНОНИТЕЙ

Мононить	Ширина или диаметр, мм	Относит. прочность, сН/текс	Относит. удлинение, %	Начальный модуль упругости, ГПа	Плотн., г/см³
Полиамидная*	0,03–3,0	30,0–60,0	20,0–45,0	2–4	1,14–1,20
Полиэтилентерефталатная	0,15–1,5	30,0–50,0	10,0–35,0	10–12	1,36–1,39
Полиолефиновая	0,1–1,5	35,0–70,0	15,0–35,0	2–7	0,90–0,96
СВХ	0,5–1,0	15,0–30,0	15,0–40,0	2,5–3	1,65–1,75
Гидратцеллюлозная*	1,0–3,0	8,0–12,0	10,0–25,0	3,5–7,5	1,50–1,52

* Линейные плотн. полиамидной и гидратцеллюлозной мононити соотв. 1,3–1,74 и 45–200 текс; 1 текс = 1 мг/м.

латные используют для произ-ва транспортерных лент, щеток (преим. уборочных и для с.-х. машин), вибросит, сеток для целлюлозно-бумажной, нефтяной, текстильной и др. отраслей пром-сти, волоса для бортовых тканей, струн для спортивных изделий; полиолефиновые – для изготовления канатов, рыболовных сетей, фильтров, тарных и обивочных тканей, основы ковровых изделий; СВХ используют как электроизоляц. материалы; гидратцеллюлозные – в произ-ве дамских сумок, а с водоотталкивающей обработкой – шляп, декоративных, вязаных и плетеных изделий.

В СССР М. производят под назв. мононить, леска, волос, щетина, за рубежом – файбер Т, хайфекс, тревирамонофил, энкашир, монтрел и др. Мировое произ-во М. достигает 500 тыс. т/год.

Лит. Свойства химических волокон и методы их определений, М., 1973, Свойства и особенности переработки химических волокон, под ред А Б Пакшвера, М., 1975; Зверев М П., Абдулхакова З З., Волокнистые материалы из ориентированных полимерных пленок, М., 1985, Moncrieff R W., Man-made fibres, 6 ed., N Y - Toronto, 1975. *Г Г Фингер*

МОНОСАХАРИДЫ, углеводы, представляющие собой полигидроксиальдегиды (альдозы) и полигидроксикетоны (кетозы) общей ф-лы $C_nH_{2n}O_n$ ($n = 3–9$), в к-рых каждый атом С (кроме карбонильного) связан с группой ОН, и производные этих соед., содержащие разл. др. функц. группы, а также атом Н вместо одного или неск. гидроксилов.

По числу атомов С различают низшие М. (триозы и тетрозы; содержат в цепи соотв. 3 и 4 атома С), обычные (пентозы и гексозы) и высшие (гептозы, октозы, нонозы). Углеродные атомы в молекулах М. нумеруют таким образом, чтобы атом С карбонильной группы имел наим. номер (рис. 1 и 2).

Простейшая из альдоз, глицериновый альдегид (глицероза, или альдотриоза), содержит один асим. атом С в положении 2 и существует в виде двух оптич. изомеров – D или L (соотв. *R* или *S* по *номенклатуре стереохимической* Кана–

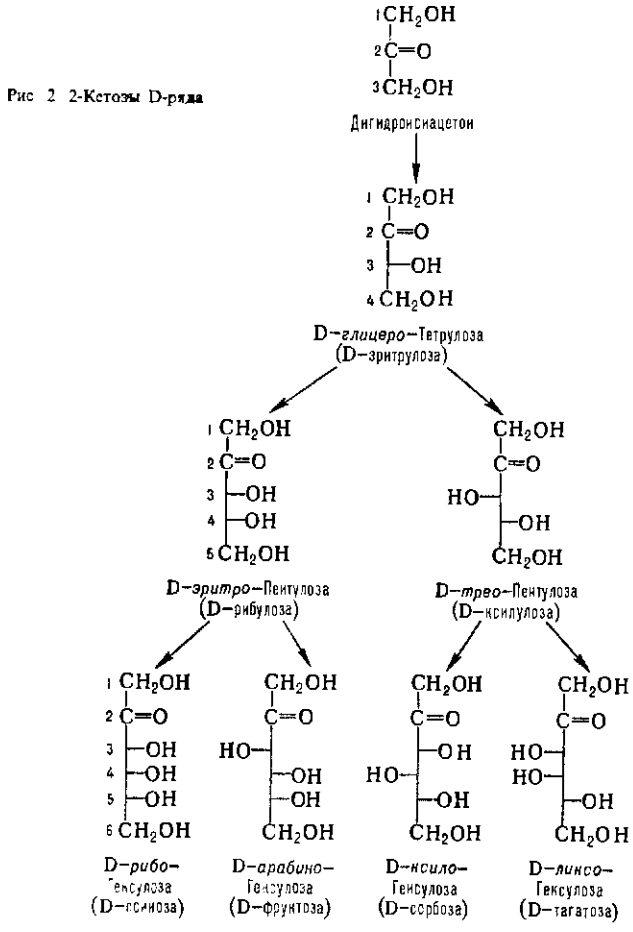
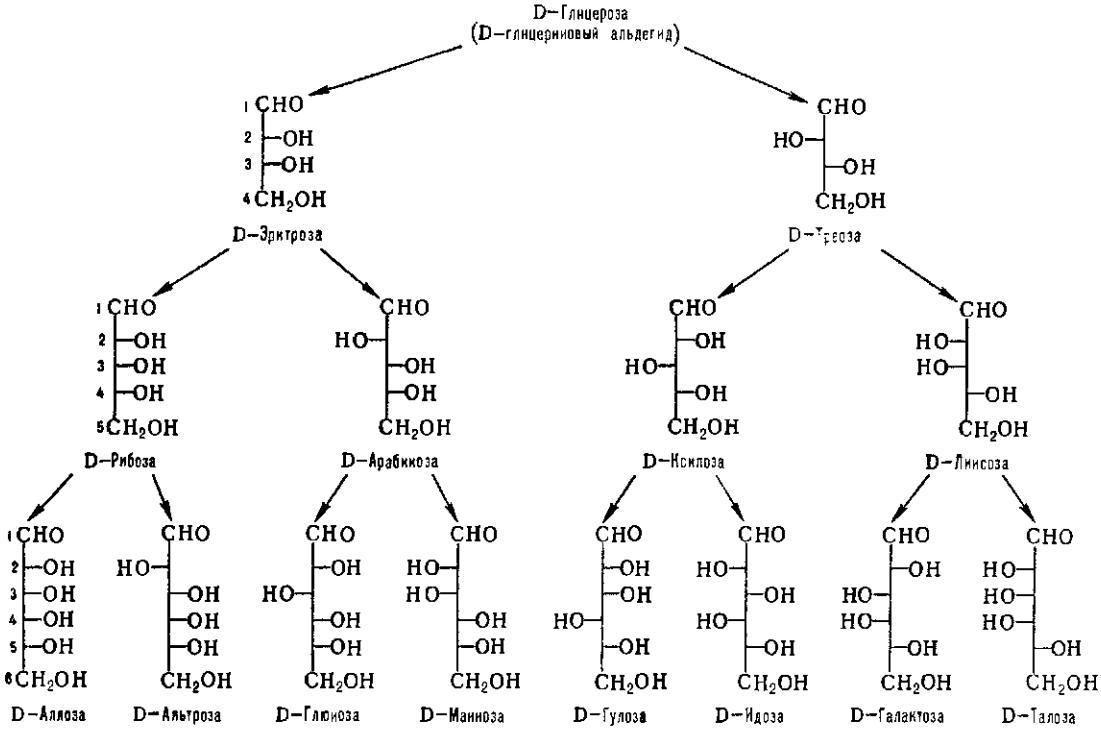
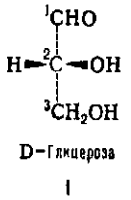


Рис 2 2-Кетозы D-ряда

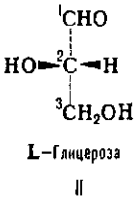
Рис 1 Альдозы D-ряда.



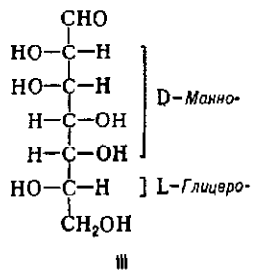
Инголда–Прелога; ф-лы I и II). Другие М. имеют неск. асим. атомов С; их рассматривают как производные D- или L-глицеринового альдегида и относят к D- или L-ряду (абс. конфигурация М.) в соответствии с конфигурацией предпоследнего ($n-1$) атома С.



I



II

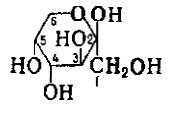


III

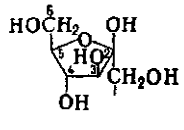
Различия между изомерными М. в каждом ряду обусловлены относит. конфигурацией остальных асим. центров; каждой относит. конфигурации в альдотетрозах, альдопентозах и альдогексозах соответствует тривиальное назв. моносахарида (рис. 1). Для обозначения конфигураций высших сахаров используют префиксы, образованные из таких назв. (напр., L-*глицеро*-D-*манно*-гептоза; III). Стереохим. взаимоотношения между М. хорошо иллюстрируются проекционными *Фишера формулами*, в к-рых группа OH располагается справа от вертикальной черты, обозначающей углеродную цепь, если соответствующий асим. центр имеет D-конфигурацию, и слева, если он имеет L-конфигурацию. Каждому представителю D-ряда соответствует его оптич. антипод, относящийся к L-ряду, в к-ром все асим. центры имеют противоположную конфигурацию. Общее число изомерных альдоз равно 2^n, где n – число асим. атомов С в молекуле.

Кетозы по сравнению с альдозами с той же длиной углеродной цепи содержат на один асим. атом С меньше. Однако у них встречается еще один вид изомерии, обусловленный разл. положением карбонильной группы. У большинства прир. кетоз атом С карбонильной группы занимает положение 2; представители D-ряда таких кетоз показаны на рис. 2.

Карбонильные группы М. легко реагируют внутримолекулярно с группами OH, образуя циклич. полуацетали. Последние могут представлять собой пятичленный (фуранозная форма) или шестичленный (пиранозная форма) цикл и отличаться конфигурацией образующегося на месте карбонильной группы нового асим. центра (атом С этого асим. центра наз. аномерным, или гликозидным). Эту конфигурацию обозначают буквой α, если она совпадает с конфигурацией центра, определяющего принадлежность М. к D- или L-ряду, и буквой β в противоположном случае. Изомеры, различающиеся лишь конфигурацией аномерного атома, наз. аномерами, а изменение конфигурации при этом атоме – аномеризацией. Для изображения циклич. форм М. удобно пользоваться *Хоуорса формулами* (см., напр., ф-лы IV и V – пиранозная и фуранозная формы кетозы, а также рис. 3 – циклич. ф-лы альдозы).



IV



V

В р-ре каждый М. находится в виде смеси таутомеров (напр., рис. 3), соотношение между к-рыми в состоянии равновесия определяется их термодинамич. устойчивостью; в большинстве случаев преобладают пиранозные формы, а

ациклические присутствуют в следовых кол-вах. Напротив, М. в кристаллич. состоянии представлены одной из таутомерных форм. Растворение кристаллов сопровождается таутомерными превращ., за протеканием к-рых можно следить по изменению во времени величины оптич. вращения (это явление наз. *мутаротацией*).

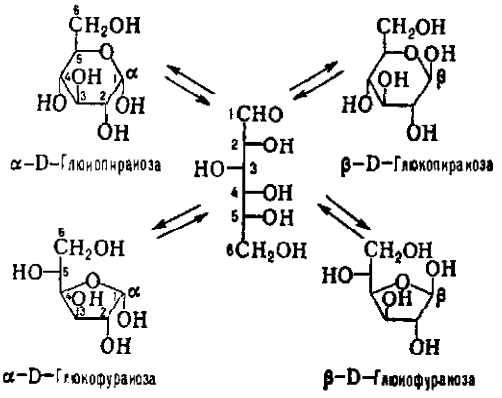
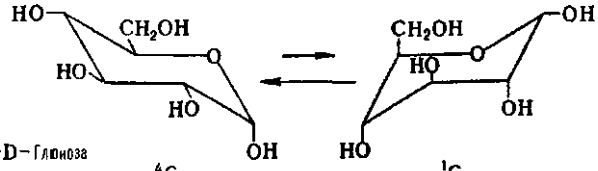
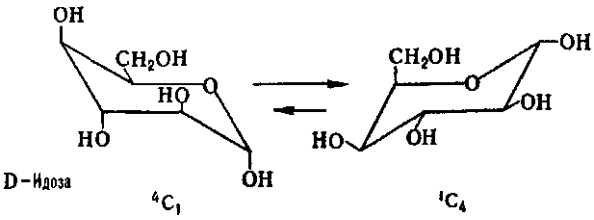


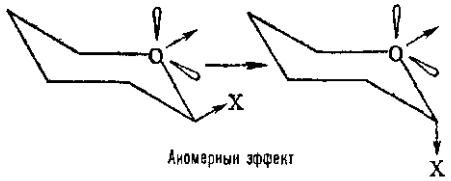
Рис. 3. Таутомерное равновесие D-глюкозы.

Фуранозные формы М. термодинамически менее выгодны, чем пиранозные, поскольку в практически плоском пятичленном цикле заместители вынуждены находиться в нестабильной заслоненной конформации. Напротив, шестичленные циклы имеют кресловидную форму, в к-рой заместители при соседних атомах С занимают более выгодные положения, соответствующие скошенной конформации. Существуют два типа кресловидной конформации пираноз – $^1C_4$ и $^4C_1$ (цифры в верх. и ниж. индексах показывают номера атомов С, находящихся соотв. в верх. и ниж. положениях кресла). Более устойчивым является кресло с наим. числом объемистых аксиальных группировок. Поэтому для большинства альдогексоз D-ряда предпочтительным является кресло $^4C_1$ с экваториальной группой CH_2OH и только для D-идозы в равновесии преобладает конформация $^1C_4$ (*влияние накопления аксильных групп* OH):

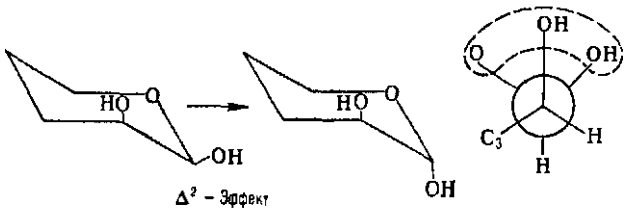




На относит. устойчивость α- и β-форм кроме пространств. факторов влияют диполь-дипольные взаимод. – аномерный эффект, в результате к-рого заместитель при аномерном атоме стремится занять аксиальное положение (особенно в малополярных р-рителях), и Δ^2-эффект, заключающийся в повыш. нестабильности конформера с экваториальным заместителем у аномерного атома при наличии аксиального гидроксила в положении 2 (вследствие взаимного отталкивания атомов О; см. ф-лу Ньюмена):



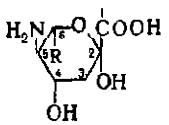
Аномерный эффект



Δ^2 – Эффект

Кроме того, на относит. устойчивость α- и β-форм влияют водородные связи, к-рые могут играть стабилизирующую роль в относительно малополярных р-рителях, и нек-рые др. факторы.

Кроме обычных известно неск. групп М., отличающихся своеобразным набором функц. групп или структурой углеродной цепи. К ним относятся *дезоксисахара* (одна или неск. групп OH замещены на атомы H), *аминосахара* (одна или неск. групп OH замещены на аминогруппы), *уроновые кислоты* (группа CH_2OH окислена в карбоксильную), разветвленные сахара (имеют разветвленную углеродную цепь с метильной, гидроксиметильной или альдегидной группой в качестве ответвлений), высшие 2-кето-3-дезоксиальдоновые к-ты, в т. ч. сиаловые к-ты – производные 2-кето-3,5-дидезокси-5-амино-D-*глицеро*-D-*галакто*-нононовой (нейраминовой) к-ты (ф-ла VI).



R = CH(OH)CH(OH)CH_2OH

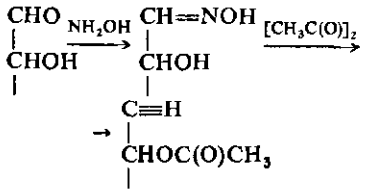
VI

Физические и химические свойства. М. – бесцв. кристаллич. в-ва, легко раств. в воде, ДМСО, трудно – в этаноле, не раств. в неполярных орг. р-рителях. Важнейшие физ.-хим. характеристики М. – уд. вращение, используемое наряду с хроматографич. методами для идентификации природных М., и спектры ПМР, с помощью к-рых можно определить относит. конфигурацию М. Для выяснения абс. конфигурации используют рентгеноструктурный анализ кристаллов или хим. трансформацию М. в более простые соед. с известной конфигурацией.

Хим. св-ва М. обусловлены наличием в их молекулах групп C=O (у ациклич. таутомера) и OH. При действии $NaBH_4$ в водном р-ре карбонильная группа М. количественно восстанавливается до спиртовой; образующиеся полиолы в виде летучих ацетатов или триметилсилиловых эфиров можно использовать для количеств. анализа смесей М. с помощью ГЖХ. Группы C=O альдоз в мягких условиях окисляются бромной водой с образованием лактонов альдоновых к-т. Кетозы в эту р-цию не вступают и м. б. таким образом выделены из сложных смесей с альдозами. Определение «восстанавливающей способности» (т. е. окисление группы C=O) используют в многочисл. методиках анализа М.

При действии оснований возможна енолизация группы C=O, сопровождающаяся изменением конфигурации соседнего асим. центра или миграцией карбонила (см. *Лобри де Брюйна – ван Экенстейна реакция*). В более жестких условиях происходят β-элиминирование заместителей и скелетные перегруппировки. При обработке к-тами в жестких условиях из пентоз образуется фурфурол, из гексоз – 5-гидроксиметилфурфурол; конденсация последних с фенолами или ароматич. аминами с образованием окрашенных соед. лежит в основе разнообразных методик спектрофотометрич. определения М.

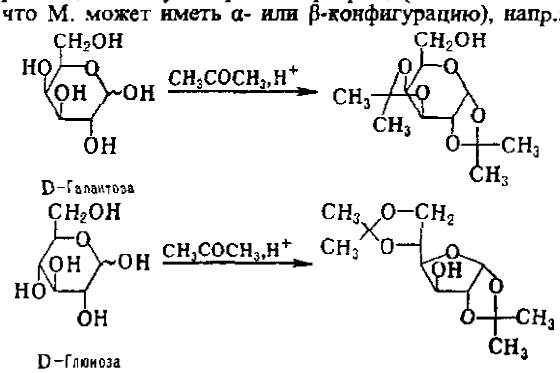
Из р-ций группы C=O с азотистыми соед. большое историч. значение имела конденсация М. с фенилгидразином, приводящая к фенилозазонам. Широко используется р-ция альдоз с NH_2OH с послед. ацетилированием:



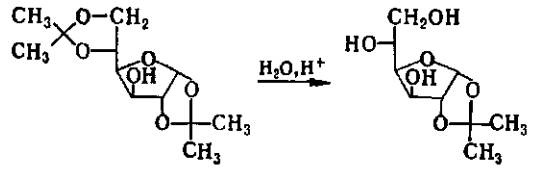
Образующиеся ацетилир. альдононитрилы удобны для анализа с использованием ГЖХ. Распад таких нитрилов под действием оснований служит для укорочения углеродной цепи М. на один атом, а присоединение HCN к карбонильной группе с послед. восстановлением нитрила в альдегид (*Килиани – Фишера реакция*) – для удлинения.

Из р-ций групп OH широко используются образование простых и сложных эфиров, ацеталей, замещение на др. функцион. группировки, окисление и т. д. Метиловые эфиры (весьма прочные соед.) служат для постоянной защиты групп OH в структурном анализе олиго- и полисахаридов. Бензиловые эфиры применяют для временной защиты групп OH, поскольку эти группы легко удаляются гидрогенолизом. Трифенилметиловые (тритиловые) эфиры удобны для избират. замещения первичных групп OH в присут. вторичных. Ацетилирование широко применяют для временной неизбират. защиты всех групп OH в молекуле М., тогда как бензоилирование чаще используют для избират. замещения (первичные группы OH реагируют легче вторичных, экваториальные легче аксильных). Омыление эфиров, образованных орг. к-тами, легко осуществляется обработкой метилатом Na в метаноле и приводит к исходным М. Напротив, эфиры сульфокислот (тозилаты, мезилаты и трифлаты) применяют для активации соответствующей группы OH при нуклеоф. замещении, в т. ч. с обращением конфигурации. Это позволяет осуществлять эпимеризацию (напр., при действии бензоата Na) у к.-л. атома C (т. е. переход от одного М. к другому), замещение группы OH на атом галогена, на др. функц. группы (синтез амино- и тиосахаров), получать внутримол. простые эфиры (ангидросахара), ненасыщенные производные М. и т. д.

С альдегидами и кетонами М. образуют циклич. ацетали, строение к-рых определяется природой исходного М. и реагента (с альдегидами предпочтительно образуются шестичленные циклы, с кетонами – пятичленные); р-ция может сопровождаться таутомерными превращ. (знак ~ показывает, что М. может иметь α- или β-конфигурацию), напр.:



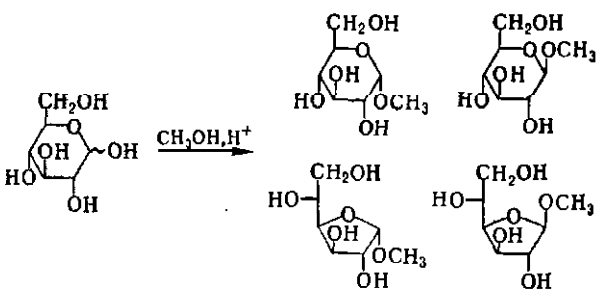
Ацетали устойчивы в щелочных и нейтральных средах; в присут. к-т гидролизуются, причем в ряде случаев возможно избират. удаление одной из двух присутствующих группировок, напр.:



Комбинации перечисл. р-ций групп OH (образование и гидролиз простых и сложных эфиров, получение ацеталей) позволяют синтезировать частично защищенные М. с определенным расположением заместителей, что имеет важное значение в синтетич. химии М.

Окисление защищенных М., содержащих своб. первичную группу OH, применяют для получения уроновых к-т, а содержащих своб. вторичную группу OH – для получения карбонильных производных, широко используемых как промежут. соед. в синтезе М. с новыми функц. группами, для разветвления углеродной цепи и для обращения конфигурации асим. центра при послед. восстановлении. Для анализа М. применяют специфич. окисление их иодной к-той и ее солями – т. наз. периодатное окисление (см. *Малапрада реакция*).

Гидроксил у аномерного атома С (его называют аномерным, гликозидным, или полуацетальным) значительно отличается от прочих групп OH повыш. склонностью к р-циям нуклеоф. замещения. Его обмен на остатки спиртов приводит к образованию *гликозидов*. Если спиртовой компонентой гликозида (агликоном) служит др. молекула М., образуются *олигосахариды* и *полисахариды*. При кипячении М. с большим избытком низшего спирта в присут. к-т (метод Фишера) образуется смесь изомерных гликозидов, соответствующих разным таутомерным формам М.:



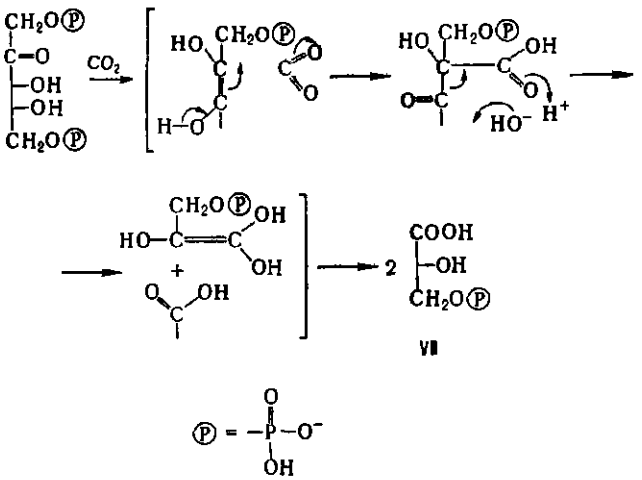
При разделении этой смеси получают индивидуальные гликозиды, устойчивые в щелочных и нейтральных средах, а при нагр. с водными к-тами дающие исходный М. Получение таких гликозидов служит наиб. удобным и распространенным способом временной защиты карбонильной группы М.

Для синтеза гликозидов со сложными агликонами применяют защищенные производные М. с фиксир. размером цикла, в к-рых гликозидный центр активирован введением подходящего заместителя (см., напр., *Кёнигса – Кнорра реакция*).

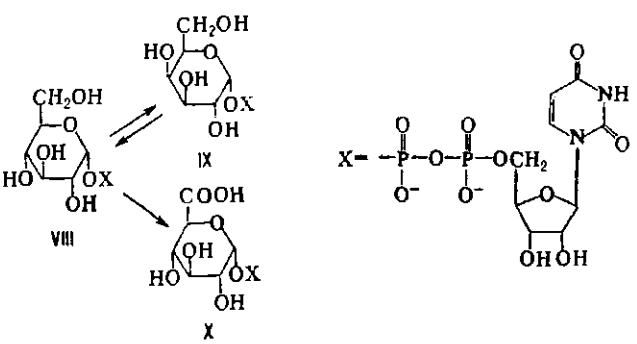
Распространение в природе. В природе широко распространены гексозы (D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза) и пентозы (D-ксилоза, D-арабиноза, D-рибоза). М. редко в природе встречаются в своб. состоянии. Они входят в виде остатков в состав многочисл. гликозидов: олиго- и полисахаридов, более сложных биополимеров – *гликопротеинов, гликолипидов, нуклеиновых кислот* и др. Исключение – D-глюкоза, содержащаяся в плазме крови и

соках растений, и D-фруктоза, большие кол-ва к-рой имеются в меде и плодах нек-рых растений.

Образование М. в растениях связано с ассимиляцией ими CO_2 и происходит в результате *фотосинтеза*. Молекула CO_2 присоединяется к 1,5-дифосфату D-рибулозы в хлоропластах с участием фермента рибулозодифосфат-карбоксилазы, а образующаяся в результате 3-фосфо-D-глицериновая к-та (ф-ла VII) путем дальнейшего восстановления и конденсаций дает D-глюкозу (см. *Глюконеогенез*) или D-фруктозу; при этом регенерируется молекула рибулозодифосфата (цикл Кальвина):

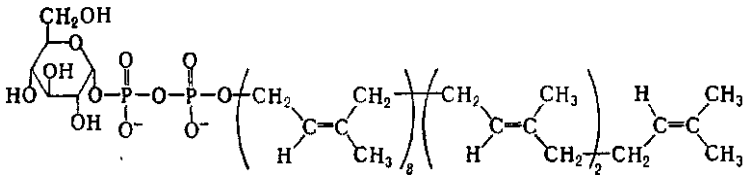


Распад гексоз, окислительный или анаэробный (*гликолиз*), служит источником энергии для большинства растит. и животных клеток; ферментативные трансформации гексоз приводят к получению др. природных М., а при более глубоких превращ. в *обмене веществ* из них образуются аминокислоты, липиды и др. орг. соединения. В многочисл. р-ции окисления, гликозилирования, восстановления и эпимеризации под действием соответствующих ферментов М. вступают в виде нуклеозиддифосфатсахаров (НДФС). Так, напр., из уридиндифосфат-D-глюкозы (VIII) могут образовываться уридиндифосфат-D-галактоза (IX) и уридиндифосфат-D-глюкуроновая к-та (X):



НДФС служат в живых клетках для построения гликозидной связи; причем в зависимости от природы фермента, катализирующего гликозилирование, эта р-ция может сопровождаться как сохранением, так и обращением конфигурации аномерного атома С.

В биосинтезе углеводсодержащих биополимеров с участием мембранных ферментов в качестве доноров гликозильных остатков выступают др. активированные производные М., наделенные липофильными св-вами – полипренилмоно- или полипренолдифосфатсахара; напр., бактопренол-11-дифосфатглюкоза (XI)

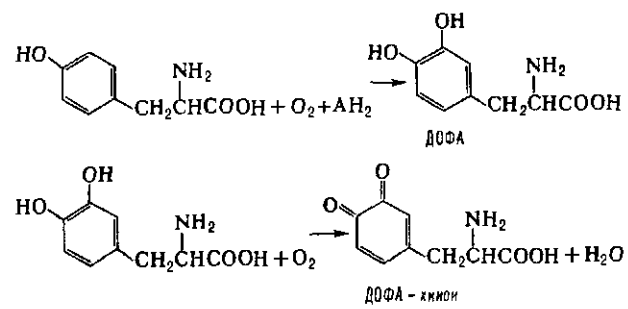


XI

Получение и применение. М. получают кислотным гидролизом полисахаридов (напр., D-глюкозу – из крахмала, D-ксилозу – из богатых ксиланами отходов переработки с.-х. растений и древесины). Смесь глюкозы с фруктозой получают гидролизом сахарозы и используют в пищ. промсти. D-Глюкоза находит применение в медицине. Восстановление D-глюкозы в D-сорбит и D-ксилозы в ксилит осуществляют в пром. масштабах водородом над никелевым катализатором. D-Сорбит служит исходным соед. в синтезе аскорбиновой к-ты (см. *Витамин С*) и наряду с ксилитом используется как обладающий сладким вкусом заменитель сахарозы при заболевании диабетом. Разнообразные М. часто служат удобными хиральными исходными в-вами в синтезе сложных прир. соед. неуглеводной природы.

Лит. Химия углеводов, пер с англ , М , 1967, Стоддарт Дж , Стереохимия углеводов, пер с англ , М , 1975, Степаненко Б Н , Химия и биохимия углеводов Моносахариды, М , 1977, Общая органическая химия, пер с англ , т 11, М , 1986, с 127–202, Khadem Hassan S El, Carbohydrate chemistry Monosaccharides and their oligomers, San Diego, 1988 *А И Усов*

МОНОФЕНОЛМОНООКСИГЕНА́ЗЫ [монофенол – дигидроксифенилаланин:кислород оксидоредуктазы (5-гидроксилирующие), катехолоксидазы, лакказы, тирозиназы, фенолазы], ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие гидроксилирование тирозина до дигидроксифенилаланина (ДОФА) и окисление последнего до диоксофенилаланина (ДОФА-хинон):



AH_2 – донор протонов (ДОФА, а в его отсутствие аскорбиновая к-та).

Субстратами М. могут быть также фенол, пирогаллол и их производные. Молекулы М. содержат Cu^{2+}; гидроксилирование и окисление осуществляются, по-видимому, на разл. активных центрах.

Фермент содержится в меланосомах меланоцитов человека и животных, а также у насекомых, растений, грибов и микроорганизмов, где катализирует начальные стадии биосинтеза меланина из тирозина. Известны штаммы микроорганизмов, выделяющие большое кол-во М. в окружающую среду. Св-ва М. у разл. организмов значительно отличаются друг от друга: мол. масса субъединицы колеблется от 29 тыс. до 49 тыс. (встречаются моно-, ди- и тетрамерные формы фермента), область pH, в к-рой проявляется оптим. каталитич. активность, варьирует от 5,5 до 7,5 (максимумы оксидазной активности чаще всего наблюдаются при меньших значениях pH, чем максимумы гидроксилазной активности); p*I* 6–9,9.

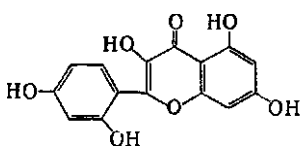
Активность М. существенно зависит от соотношения концентраций тирозина и ДОФА в реакц. среде. При малой концентрации ДОФА стимулирует, а при большой – тормозит гидроксилирование тирозина. Последний, в свою очередь, ингибирует окисление ДОФА. Аскорбиновая к-та, восстанавливая неферментативно ДОФА-хинон до ДОФА, препятствует образованию меланина, но в отсутствие ДОФА стимулирует гидроксилирование тирозина. Ингибиторы М. – 5-гидроксииндол, диэтилдитиокарбамат, а также белок (мол. м. 66 тыс.), содержащийся в коже человека.

Активность М. определяют с использованием р-ции окисления аскорбиновой к-ты тирозином, сопровождающейся уменьшением поглощения света в области 265 нм, по образованию меченой воды при использовании ^3HO-тирозина, а также по образованию меланина или его предшественников. *В. А. Пеккель.*

МОНОХЛОРУ́КСУСНАЯ КИСЛОТА́, см. *Хлоруксусные кислоты.*

МОНОЭТАНОЛАМИ́Н, см. *Этаноламины.*

МОРИ́Н (3,5,7,2′,4′-пентагидроксифлавон), мол. м. 302,25; желтоватые кристаллы; т. пл. 290 °С; хорошо раств. в этаноле и щелочах, плохо – в воде, диэтиловом эфире, CH_3COOH. Р-ры в конц. H_2SO_4 флуоресцируют сине-ватo-зеленым цветом. Содержится в экстракте дерева Morus tinctoria L. (красильное тутовое дерево).



Используют М. для фотометрич. определения Th, флуоресцентного – Be (в присут. восстановителей), Zr, Al; экстракционно-флуорометрического – Ta (в присут. H_2O_2) и Nb; в качестве кислотно-основного индикатора (переход окраски от зеленой при pH 3,1–4,4 к желто-зеленой при pH 8–9,8); металлохромного – для определения V(V); металлофлуоресцентного – для определения металлов в кол-вах 10–200 мкг. В качестве титрантов используют ЭДТА и NaF. Соед. Cr(III) и Cu(II) определяют по тушению флуоресценции комплекса М. с Be, а F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} – по тушению флуоресценции комплекса М. с Th или Al. М. образует с Al, Zr, Be, Mg и др. окрашенные лаки, с элементами III и IV гр. – прочные комплексы, флуоресцирующие при дневном свете. Иммобилизованный на силикагеле М. используют для концентрирования и полуколичеств. флуоресцентного определения Al в фазе сорбента (мешают переходные металлы, F^-, CN^-, Cl^-, ClO_4^-). *Л. Н. Симонова.*

МОРОЗОСТО́ЙКОСТЬ, способность материалов (резин, пластмасс, бетонов и др.) сохранять свои эксплуатац. св-ва при т-рах ниже 0 °С. М. резин характеризует их способность к сохранению возможности высокоэластич. деформаций, поэтому температурной границей М. для них является температура стеклования. В пластмассах при понижении т-ры происходит переход от пластич. разрушения к хрупкому; следовательно, для них М. определяется температурой хрупкости. Количественно М. характеризуют: коэф., к-рый определяют как отношение значений к.-л. показателя мех. св-в при низкой и комнатной т-рах (напр., отношение деформаций образца под одной и той же нагрузкой или отношение нагрузок, необходимых для создания одинаковой деформации); т-рой, при снижении до к-рой сохраняется требуемый уровень к.-л. св-ва (напр., т-ра, до к-рой в нормализов. условиях испытаний не разрушается более 50% одинаковых образцов или не разрушается и не растрескивается пленка, навернутая на стержень определенного диаметра). М. зависит от частоты (скорости) испытаний, поскольку с ее возрастанием повышаются т-ры стеклования и хрупкости, а также от метода оценки. Поэтому на практике необходимо оценивать М. применительно к конкретным условиям эксплуатации изделия.

Наибольшая М. у резин на основе кремнийорг. и стереорегулярных бутадиеновых каучуков. М. пластмасс можно повысить пластификацией (см. *Пластификация полимеров*).

В строит. материалах (бетонах, полимербетонах, керамике и т. п.) при т-рах ниже 0 °С происходит кристаллизация сорбированной или(и) удерживаемой капиллярными силами воды и разуплотнение материала. Количественно М. строит. материалов оценивают обычно наиб. числом циклов попеременного замораживания (при т-рах от −15 до −20 °С) и оттаивания (при 15–20 °С), к-рое выдерживают образцы без снижения $\sigma_{сж}$ более чем на 15%. Этим числом циклов обозначают марку строит. материала по М. При выборе марки материала по М. учитывают вид строит. конструкции, условия ее эксплуатации и климат в зоне стр-ва. Климатич. условия характеризуют среднемесячной т-рой наиб. холодного месяца и числом циклов попеременного похолодания и потепления по данным многолетних метеорологич. наблюдений. М. легких бетонов, кирпича, керамич. камней для наружных стен зданий находится обычно в пределах 15–35, бетона для стр-ва мостов и дорог – 50–200, для гидротехнич. сооружений – до 500 циклов. От М. зависит долговечность строит. материалов в конструкциях, подвергающихся действию атм. факторов и воды.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 309–10; Горчаков Г. И., Баженов Ю. М., Строительные материалы, М., 1986; Бухина М. Ф., Курлянд С. К., Морозостойкость эластомеров, М., 1989.

А. Я. Малкин, П. Р. Бельник.

МОРСКА́Я КОРРО́ЗИЯ, одна из разновидностей *коррозии металлов* в естеств. коррозионных средах. В морской воде коррозии подвержены оборудование и сооружения военно-морского, транспортного и промыслового флотов, портов и предприятий судостроения, береговых электростанций и опреснит. установок, морской добычи нефти, газа и полезных ископаемых. Условия М. к. различны в морской атмосфере выше зоны брызг и прибрежной полосы, в зоне брызг, зоне прилива, на малых глубинах (вблизи металлич. пов-сти и около берега), на глубинах континентального шельфа, на больших глубинах и в зонах ила.

М. к. по своему механизму является электрохим. коррозией. Морская вода представляет собой р-р многочисл. солей, содержащий также живые и разлагающиеся биол. организмы, взвешенный ил и растворенные газы. Коррозионные процессы в такой среде сложнее, чем в искусств. р-рах солей. Характер и скорость М. к. определяются совокупностью хим. факторов (общая соленость, pH, концентрация растворенных газов, прежде всего O_2, H_2S, SO_2 и CO_2, концентрации хлоридов, карбонатов, сульфатов). Из физ. факторов наиб. влияние оказывают т-ра и давление, скорость движения воды или воздуха, наличие в воде ила, твердых частиц, пузырьков воздуха. К биол. факторам относят обрастание пов-сти металлич. конструкций бактериями, растит. или животными организмами, с чем м. б. связано изменение у пов-сти pH, концентраций O_2, H_2S, CO_2. В воде мирового океана с соленостью 35 мг/л наиб. долю составляет NaCl, поэтому для лаб. *коррозионных испытаний* используют 3,5%-ный р-р NaCl.

В морских условиях реализуются все известные типы коррозии. При неправильном сочетании материалов в конструкциях развивается контактная коррозия. Часты случаи щелевой коррозии в зазорах, под прокладками, шайбами, отложениями и т. п. Высокая концентрация хлорид-ионов обусловливает питтинговую и язвенную коррозию нержавеющих сталей и алюминиевых сплавов. При повышении т-ры выше 80 °С нержавеющие стали типа Cr18Ni8 подвергаются коррозионному растрескиванию. Действие морской воды приводит к снижению коррозионномех. прочности конструкц. сталей, особенно при наличии H_2S. При повышении предела текучести сталей св. 120 кгс/мм² они чувствительны к коррозионному растрескиванию. Для медных сплавов характерна струевая М. к. при превышении допустимых скоростей движения воды, а также избират. коррозия латуней (обесцинкование) и алюминиевых бронз. Для высокопрочных алюминиевых сплавов опасными видами М. к. являются контактная, щелевая, расслаивающая, язвенная и коррозионное растрескивание. Наиб. стойкостью в морских условиях обладают титановые сплавы.

При попадании морской воды или брызг на пов-сть горячего оборудования (горячие трубопроводы, лопатки компрессоров, турбин и др.) возможна коррозия под пленкой высококонцентрир. р-ров солей, приводящая к коррозионному растрескиванию и выходу из строя отдельных деталей.

Защита от М. к. включает правильный выбор конструкц. материалов, защитных покрытий и консервац. ср-в; рациональное конструирование и применение комплексных методов *защиты от коррозии*, включающих нанесение стойких лакокрасочных покрытий в сочетании с *электрохимической защитой* протекторами или внеш. током.

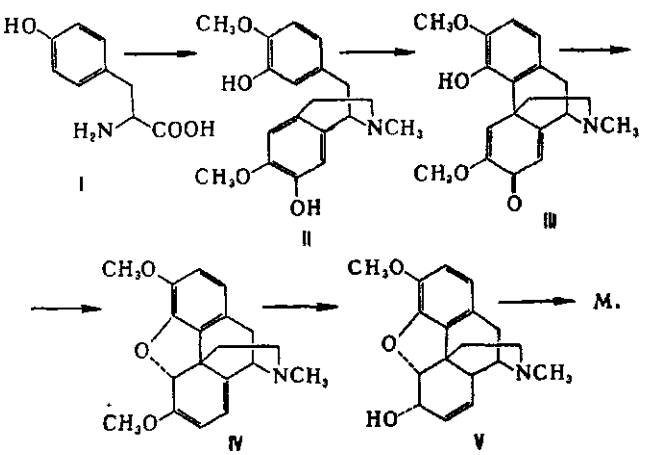
Лит.: Морская коррозия. Справочник, пер. с англ., М., 1983.

И. А. Степанов.

МОРФИ́Н, алкалоид, выделенный из снотворного, или опийного, мака (Papaver somniferum); ф-лу см. в ст. *Морфинановые алкалоиды*. Представляет собой бесцв. кристаллы, т. пл. 254 °С; $[\alpha]_D$ −140° (CH_3OH); плохо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире, $CHCl_3$, бензоле, лучше – в теплом метаноле. Из водно-этанольного р-ра кристаллизуется с одной молекулой H_2O, к-рую теряет при 100 °С.

М. получают из опия – сгущенного млечного сока, вытекающего из надрезов на недозрелых головках снотворного мака, культивируемого для этой цели. Содержание М. в опии колеблется от 10 до 20% (по массе).

Осуществлен полный лаб. синтез М. В растении он образуется из тирозина (ф-ла I) через ретикулин (II), салутаридин (III), тебаин (IV) и колеин (V):



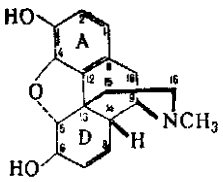
М. – наркотич. анальгетик, оказывает сильное болеутоляющее, а также противошоковое действие. В больших дозах – снотворное. Угнетает дыхат. центр, вызывает эйфорию, при его повторном применении быстро развивается болезненное пристрастие (морфинизм). Эти св-ва М. ограничивают в ряде случаев его использование. Применяют М. при травмах и заболеваниях, сопровождающихся сильными болевыми ощущениями.

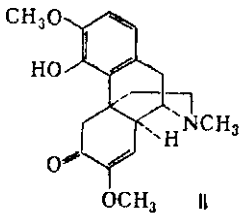
Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955, с. 442–80; Bentley K. W., в кн.: The alkaloids, ed. by R. H. F. Manske, v. 13, N. Y. – [a. o.], 1971, p. 1–163.

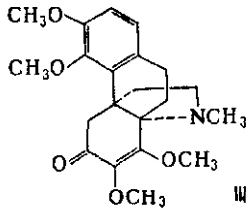
М. С. Юнусов.

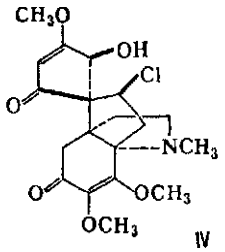
МОРФИНА́НОВЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ, подгруппа изохинолиновых алкалоидов. Наиб. часто встречаются в родах мак (Papaver), стефания (Stephania), синоменциум (Sinomenium), луносемянник (Menispermum), реже – в родах коккулюс (Cocculus), кротон (Croton), триклизия (Triclisia), окотея (Ocotea) и др. Включают ок. 50 представителей.

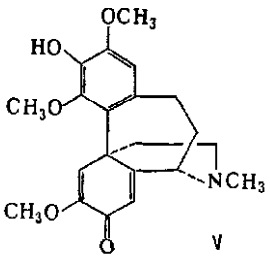
М. а. подразделяют на тип *морфина* (ф-ла I), синоменина (II), хасубанонина (III), акутумина (IV), андроцимбина (V). Кольцо А во всех типах М. а. – ароматическое, кольцо D частично гидрированное. Соед. типа V (гомоморфинаны)


I


II


III

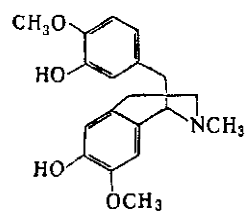

IV

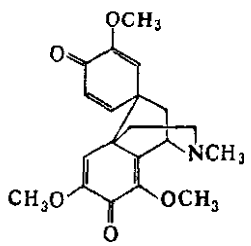

V

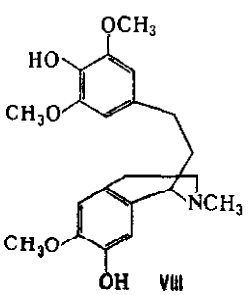
часто содержат эфирный мостик между кольцами A и D; найдены в растениях семейства лилейных (Liliaceae).

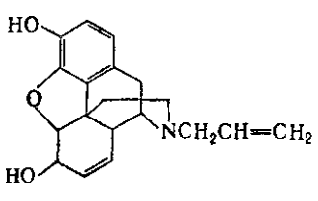
М. а. встречаются в природе в виде вторичных, третичных и четвертичных оснований, а также в виде N-оксидов. Имеются алкалоиды с кислородсодержащими заместителями в положениях 10, 14 и 16.

М. а. образуются в растениях из тирозина, через бензилизохинолиновые алкалоиды (напр., протосиноменин – VI). Алкалоиды типа I получаются из алкалоидов типа II, называемых поэтому проморфинанами. Последние – предшественники алкалоидов типа III. Окислит. сочетание соответствующих бензилизохинолинов приводит также к соед. типа VII, из к-рых получаются алкалоиды типа IV. Гомоморфинаны образуются в растениях окислит. сочетанием соответствующих фенетилизохинолинов (VIII).


VI


VII


VIII

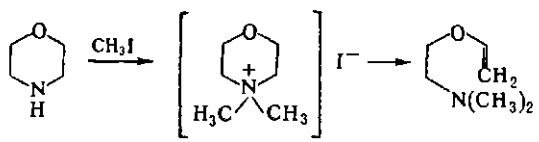

IX

Синтезировано большое число М. а., структура к-рых близка структуре морфина. Наиб. интересны для медицины алкалоиды типа морфина и соед., полученные на их основе. Среди М. а. имеются в-ва, обладающие мощным обезболивающим (морфин), противокашлевым (*кодеин*) и др. действием. Получены соединения – антагонисты морфина, напр. налорфин (IX).

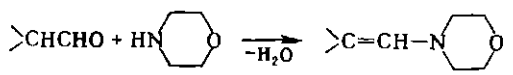
Лит.: Bentley K. W., в кн.: Chemistry of the alkaloids, ed. by S. W. Pelletier, N. Y. – [a. o.], 1970, p. 117–49.
М. С. Юнусов.

МОРФОЛИ́Н (тетрагидро-1,4-оксазин, диэтиленимидооксид), мол. м. 87,12; бесцв. гигроскопичная жидкость; т. пл. −4,9 °С, т. кип. 128,9 °С, 24,9 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0007; n_D^{20} 1,4545; μ $5{,}27\cdot10^{-30}$ Кл·м; pK_a 8,33 (20 °С). Молекула имеет

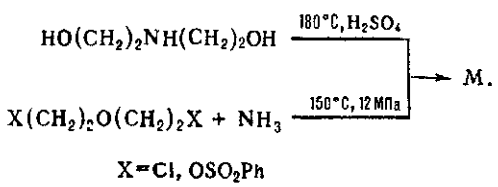
коиформацию «кресла». Смешивается во всех соотношениях с водой, орг. р-рителями. Устойчив при нагр. в присут. к-т, р-ров щелочей; не окисляется под действием $KMnO_4$. С солями диазония дает устойчивые аминоазопроизводные [напр., $C_6H_5N{=}NN(CH_2CH_2)_2O$], с алкилгалогенидами – четвертичные аммониевые основания, разлагающиеся в условиях р-ции Гофмана:



С альдегидами и кетонами, имеющими α-водородные атомы, М. реагирует с образованием енаминов, напр.:



М. получают по р-циям:



X = Cl, OSO_2Ph

М. – конденсирующий агент основного характера в орг. синтезе, р-ритель, ингибитор коррозии, компонент полировочных паст, абсорбент при очистке газов от CS_2 и COS, эмульгатор (в комбинации с жирными к-тами), аналит. реагент для определения оксазолинов. Нек-рые производные М. (напр., *п*-нитро- и *п*-аминобензоморфолины) – малотоксичные местные анестетики.

М. – легко воспламеняющаяся жидкость, т. всп. 35 °С, т. самовоспл. 230 °С, температурные пределы воспламенения 25–95 °С. Пары раздражают слизистые оболочки дыхат. путей, при попадании на кожу вызывают жжение. $ЛД_{50}$ 1,65 г/кг (мыши и морские свинки, перорально); ПДК 0,5 мг/м³.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 6, М., 1960, с. 409–25; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 144.
А. М. Карпейский.

МОРФОТРОПИ́Я (от греч. morphḗ – форма и trópos – поворот), изменение структуры и св-в кристаллов при изменении их хим. состава. М. обычно связывают с закономерным изменением атомных или ионных радиусов в рядах однотипных хим. соединений. Так, в ряду карбонатов $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ с увеличением ионного радиуса катиона (при координац. числе 6 для Mg^{2+} 0,086 нм, Ca^{2+} 0,114 нм, Sr^{2+} 0,138 нм, Ba^{2+} 0,149 нм) кристаллич. структура изменяется от структуры арагонита ($MgCO_3$) к структуре кальцита ($SrCO_3$ и $BaCO_3$; арагонит и кальцит – полиморфные модификации $CaCO_3$). Структурные превращ. такого рода наз. *морфотропными переходами*.

Термин «М.» введен П. Гротом в 1870. *П. М. Зоркий.*

МОТО́РНЫЕ МАСЛА́, смазочные нефтяные и синтетич. масла, используемые в поршневых (карбюраторных и дизельных), а также газотурбинных (см. *Газотурбинные масла*)

двигателях для уменьшения трения скольжения и износа деталей и узлов, отвода тепла от трущихся пов-стей и уплотнения зазоров гл. обр. в цилиндропоршневых группах. Наиб. распространены дизельные М. м., применяемые для смазки автотракторных, транспортных, стационарных, тепловозных и судовых двигателей. Карбюраторные М. м. используют только в автомобильных двигателях. Масла, предназначенные для обоих типов двигателей, наз. универсальными. Особая группа М. м. – авиационные масла. По сезонности применения различают зимние, летние и всесезонные масла.

М. м. подвергаются значительным мех. и термич. воздействиям. Они не должны сильно разжижаться топливом, терять текучесть при низких т-рах, вспениваться, интенсивно испаряться, образовывать осадки и смолистые отложения; должны обладать хорошими противоизносными и антифрикц. св-вами, не вызывать коррозию металлов и не разрушать др. конструкц. материалы, напр. резины. Осн. характеристики М. м.: вязкость 6–20 мм^2/с (100 °С), т. всп. 200–220 °С, т. заст. от – 15 до – 35 °С, зольность 0,95–1,65% по массе.

М. м. приготовляют гл. обр. на основе нефтяных фракций. Последние по способу произ-ва подразделяют на дистиллятные (получают вакуумной перегонкой нефти) и остаточные (производят очисткой гудронов, образующихся при перегонке мазутов). Масла требуемой вязкости вырабатывают, как правило, компаундированием дистиллятных и остаточных компонентов. Нефтяные М. м. – жидкие смеси изопарафиновых, нафтеновых, ароматич. и нафтеноароматич. углеводородов (мол. м. 300–600). Все большее применение находят синтетические М. м., к-рые в отличие от нефтяных выдерживают без заметного разложения и испарения высокие рабочие т-ры (до 700 °С и выше) и сохраняют подвижность (без потери текучести) при низких т-рах (до – 40 °С и ниже), что облегчает запуск двигателей. Базовые синтетич. масла – преим. поли-α-олефины, диэфиры (на основе сложных эфиров дикарбоновых к-т), полиалкиленгликоли, диалкилбензолы. Наряду с синтетич. маслами используют также нефтяные основы с добавками синтетич. компонентов.

Для улучшения эксплуатац. св-в М. м. в них вводят присадки (1–25% по массе): моюще-диспергирующие (сульфонаты, салицилаты и феноляты Са, сукцинимиды) – для предотвращения образования на деталях двигателей нагаров и лаковых пленок; антиокислит. и противоизносные (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, диалкилдитиофосфаты Zn); антифрикционные (MoS_2, графит) – для снижения потерь на трение и снижения расхода топлива; загущающие, или вязкостные (полиизобутилен, полиметакрилаты); депрессорные (алкилнафталины) – для снижения т-ры застывания масел; антипенные (полиметилсилоксан). Добавлением спец. ингибиторов коррозии (производные сукцинимида и др.) получают т. наз. рабочие консервац. масла, обеспечивающие длительное (10 лет и более) хранение двигателей.

Отработавшие нефтяные М. м. необходимо заменять новыми через 6–12 тыс. км пробега машин или 120–480 ч функционирования двигателей; сроки смены синтетич. масел в 1,5–2,0 раза больше. Для повторного использования таких масел их подвергают спец. обработке с целью регенерации – восстановления эксплуатац. св-в (см. *Смазочные масла*). Мировое произ-во М. м. более 15 млн. т/год (1989).

Лит.: Куликов А. М., Химия и технология присадок к маслам и топливам, М., 1972; Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник, 2 изд., М., 1978, с. 91–125; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 224–39; Справочник нефтепереработчика, Л., 1986, с. 438–47; Мамедьяров М. А., Химия синтетических масел, Л., 1989.

В. Л. Лашхи.

МОТО́РНЫЕ ТО́ПЛИВА, смеси жидких углеводородов с неуглеводородными примесями, компонентами разл. происхождения и присадками (см. *Присадки к топливам*), используемые в качестве топлив для двигателей. М. т. получают гл. обр. путем переработки нефти, прир. и попутных газов. В зависимости от типа двигателей М. т. подразделяют на неск. групп:

Двигатели	Топливо
Поршневые с принудит. воспламенением	Авиационный бензин
	Автомобильный бензин
Поршневые с воспламенением от сжатия	Для быстроходных дизелей
	Для средне- и малооборотных дизелей
Реактивные	Для воздушно-реактивных двигателей
	Ракетное горючее
Газовые турбины	Для транспортных газотурбинных двигателей
	Для стационарных газотурбинных двигателей
Топочные устройства (двигатели с внеш. сгоранием)	Для транспортных котельных установок
	Для стационарных котельных установок

В двигателях с принудит. воспламенением испарение топлива и образование топливно-воздушной смеси происходит при относительно невысоких т-рах, поэтому в таких двигателях применяют легкоиспаряющиеся бензиновые фракции углеводородов, выкипающие в пределах 40–200 °С. Бензины приготовляют смешением разл. компонентов: бензинов каталитич. крекинга и риформинга, *алкилата*, *изомеризата* и др. В качестве присадок используют антидетонаторы (тетраэтил- и тетраметилсвинец в виде этиловых жидкостей, см. *Антидетонаторы моторных топлив*); антиокислители (фенил-*n*-аминофенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, смеси фенолов из древесной или кам.-уг. смолы); деактиваторы металлов (N,N′-*бис*-салицилиденэтилендиамин); соед. с моющими и антиобледенит. св-вами (спирты, эфиры).

В быстроходных двигателях с воспламенением от сжатия применяют фракции углеводородов, выкипающие в пределах 180–360 °С; в утяжеленных топливах конец кипения 380–400 °С. Дизельные топлива получают прямой перегонкой нефтей с послед. гидроочисткой (содержание S 0,2–0,5% по массе). В качестве компонента используют легкий *газойль* каталитич. крекинга. Для улучшения эксплуатац. св-в товарных топлив в них могут добавлять присадки, повышающие *цетановое число* (изопропил- или циклогексилнитрат), антиокислители, ПАВ с защитными св-вами, биоцидные, антидымные (сосд. Ва и др.), снижающие т-ру застывания (депрессоры – сополимеры этилена с винилацетатом и т. д.). Тихоходные дизели менее требовательны к качеству топлива и в них применяют тяжелые дистиллятные, а иногда и смеси с остаточными нефтяными фракциями.

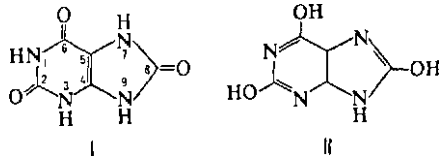
Для воздушно-реактивных двигателей наиб. пригодны по эксплуатац. св-вам керосиновые фракции с пределами выкипания 140–280 °С. Такие топлива получают обычно прямой перегонкой нефти с применением гидроочистки и добавлением присадок, в т. ч. антиокислителей (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол), противоизносных (смеси нафтеновых к-т), антисептических, биоцидных и антиводокристаллизующих (метил- и этилцеллозольвы, гидрофуриловый спирт и др.). Для газовых турбин и котельных установок используют тяжелые дистиллятные фракции прямой перегонки нефти и вторичных процессов ее переработки, а также тяжелые нефтяные остатки.

В последние годы все шире применяют М. т., вырабатываемые из нефтяного сырья (см. *Альтернативные топлива*). Сжатые (основа CH_4, давление 15–20 МПа) и сжиженные (основа C_3H_8 и C_4H_{10}, давление 1,6 МПа) газы используют гл. обр. в двигателях с принудит. воспламенением. Перспективны жидкие топлива, получаемые при переработке углей, сланцев, *битуминозных песков* и др. В качестве самостоятельных М. т. или их компонентов находят применение такие кислородсодержащие продукты, как спирты (метанол, этанол) и эфиры (метил-*трет*-бутиловый и метил-*трет*-амиловый, октановое число 115–120), к-рые можно добавлять в автомобильные бензины в кол-ве 7–11% по массе. Из спиртов наиб. перспективен метанол, т. к. его произ-во обеспечено широкими сырьевыми ресурсами. См. также *Авиакеросин*, *Дизельные топлива*. *Газотурбинные топлива*, *Котельные топлива*, *Реактивные топлива*.

Лит.: Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 93–191; Справочник нефтепереработчика, Л., 1986, с. 430–36.

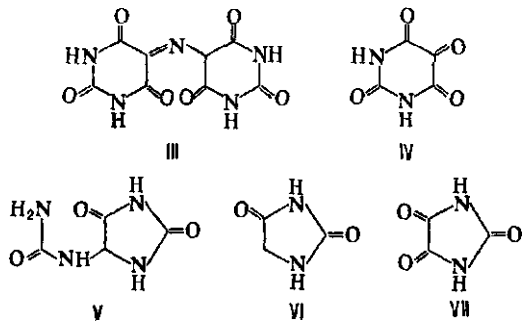
А. А. Гуреев.

МОЧЕВА́Я КИСЛОТА́ (пурин-2,6,8-трион), ф-ла I, мол. м. 168,12; бесцв. кристаллы; т. разл. 400 °С; $\Delta H^0_{сгор}$ −1919 кДж/моль; плохо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире, раств. в разб. р-рах щелочей, горячей H_2SO_4, глицерине. В р-ре существует в таутомерном равновесии с гидроксиформой (ф-ла II), при этом преобладает оксо-форма.



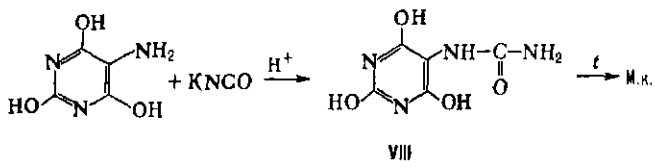
I II

М. к. – двухосновная к-та (pK_a 5,75 и 10,3), образует кислые и средние соли (ураты). Под действием едких щелочей и конц. к-т разлагается на HCl, NH_3, CO_2 и глицин. Легко алкилируется сначала по N-9, затем по N-3 и N-1. В гидроксиформе вступает в р-ции нуклеоф. замещения; напр., с $POCl_3$ образует 2,6,8-трихлорпурин. Состав продуктов окисления М. к. зависит от условий р-ции; под действием HNO_3 образуются аллоксантин (III) и аллоксан (IV), при окислении нейтральным или щелочным р-ром $KMnO_4$, а также р-рами PbO_2 и H_2O_2 – сначала аллантоин (V), затем гидантоин (VI) и парабановая к-та (VII). Аллоксантин с NH_3 дает *мурексид*, к-рый используют для идентификации М. к.



III IV V VI VII

М. к. – продукт азотистого обмена в организме животных и человека. Содержится в тканях (мозг, печень, кровь) и поте млекопитающих. Нормальное содержание в 100 мл крови человека 2–6 мг. Мононатриевая соль – составная часть камней мочевого пузыря. Высохшие экскременты птиц (гуано) содержат до 25% М. к. и служат источником ее получения. Методы синтеза: 1) конденсация урамила (аминобарбитуровой к-ты) с изоцианатами, изотиоцианатами или цианатом К через образование псевдомочевой к-ты (VIII), напр.:



VIII

2) конденсация мочевины с цианоуксусным эфиром с послед. изомеризацией образующейся цианоацетилмочевины в урамил, из к-рого по первому способу получают М. к.

М. к. – исходное в-во для получения аллантоина, аллоксана, парабановой к-ты, кофеина; компонент косметич. кремов; ингибитор коррозии; агент, способствующий равномерному прокрашиванию волокон и тканей.

Лит.: Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, с. 432–34; Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979, с. 601–02; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 23, N.Y., 1983, p. 608–13. *И. В. Хвостов.*

МОЧЕВИ́НА (диамид угольной к-ты, карбамид) $(NH_2)_2CO$, мол. м. 60,06; бесцв. кристаллы без запаха; кристаллич. решетка тетрагон. ($a = 0{,}566$ нм, $b = 0{,}4712$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P42_1m$); претерпевает полиморфные превращ.; т. пл. 132,7 °С; плотн. 1330 кг/м³ (25 °С); n_D^{20} 1,484; C_p^0 93,198 Дж/(моль·К); $\Delta G^0_{обр}$ −197,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −333,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −632,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 14,53 кДж/моль, S^0_{298} 104,67 Дж/(моль·К); μ $14{,}0 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (вода, 25 °С); K $1{,}5 \cdot 10^{-14}$ (вода, 25 °С). Для расплава плотн. 1225 кг/м³; η 0,00258 Па·с; γ 0,036 Н/м; теплопроводность (135 °С) 0,42 Вт/(м·К); ρ 2,3 Ом·м. Р-римость (г в 100 г р-рителя): в воде – 51,8 (20 °С), 71,7 (60 °С), 95,0 (120 °С); в жидком NH_3 – 49,2 (20 °С, 709 кПа), 90 (100 °С, 1267 кПа); в метаноле – 22 (20 °С); в этаноле – 5,4 (20 °С); в изопропаноле – 2,6 (20 °С); в изобутаноле – 6,2 (20 °С); в этилацетате – 0,08 (25 °С); не раств. в хлороформе. Молекула М. имеет плоское строение.

М. образует соед. включения с неорг. и орг. в-вами, напр. $CO(NH_2)_2 \cdot NH_3$, $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$, $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot CH_3OH$ и др.

При нагр. до 150 °С и выше М. последовательно превращ. в NH_4NCO, NH_3, CO_2, биурет, циануровую к-ту; в замкнутом сосуде, особенно при добавлении NH_3, – продукты аминирования циануровой к-ты, напр. меламин. В разбавленных р-рах при ~200 °С возможен полный гидролиз М. с образованием NH_3 и CO_2. Гидролиз ускоряется в присут. к-т и щелочей, а также под действием фермента уреазы, находящегося во мн. организмах и семенах неск-рых растений (соевые бобы и др.).

В расплавленном виде М. реагирует со щелочными металлами и их амидами с образованием солей цианамида. При сплавлении с содой разлагается до NaNCO, CO_2, NH_3 и H_2O; при сплавлении с NH_4NO_3 в присут. SiO_2 образуется гуанидин; при взаимод. с хлорсульфокислотами – амидосульфокислоты; с конц. олеумом – сульфаминовая к-та; с $(CH_3CO)_2O$ при 140 °С – ацетамид и диацетамид (при 60 °С в присут. H_2SO_4 – ацетилмочевина); с хлором на холоду – N-хлор- и N,N'-дихлормочевина $NH_2CONHCl$ и $CO(NHCl)_2$; с бромом – циануровая к-та; с NaClO – гидразин; с CS_2 (110 °С) – NH_4SCN и COS. К действию H_2O_2 и $KMnO_4$ М. устойчива.

При алкилировании М. образуются алкилзамещенные М. $RNHCONH_2$; при действии спиртов – уретаны NH_2COOR; при взаимод. с карбоновыми к-тами, их ангидридами, хлорангидридами и сложными эфирами – уреиды $RCONHCONH_2$; с двухосновными к-тами – циклич. уреиды, напр. с натриймалоновым эфиром в спиртовом р-ре – барбитуровая к-та; с ангидридами ароматич. двухосновных к-т – соответствующие имиды, напр. с фталевым ангидридом при 156 °С – фталимид; с аминами – высокомол. продукты поликонденсации типа $NH_2(CH_2)_n[NHCONH(CH_2)_n]_m$; с анилином – фенил- и дифенилмочевины; с гидразином – семикарбазид $NH_2CONHNH_2$ и гидразоформамид $(NH_2CONH)_2$. М. легко конденсируется с формальдегидом, образуя *мочевино-формальдегидные смолы*. В неск-рых р-циях проявляется таутомерная форма М. – изомочевина $NH_2C(OH)=NH$; напр., при взаимод. гидрохлорида цианамида со спиртами образуются О-алкиловые эфиры изомочевины.

М. – конечный продукт белкового обмена у мн. беспозвоночных и большинства позвоночных животных (рыб, земноводных, млекопитающих) и человека. Биосинтез М. из конечных продуктов распада белков (NH_3, CO_2) протекает в печени в результате ряда ферментативных р-ций, замкнутых в цикл (цикл М., или *орнитиновый цикл*). М. участвует в регуляции водного режима животных. Из организма выводится почками в виде мочи и потовыми железами (человек выделяет 25–30 г М. в сутки). У животных содержится в небольших кол-вах в мышцах, крови, лимфе, слюне, молоке, слезах, обнаружена в тканях растит. организмов (грибы, неск-рые высшие растения).

В пром-сти М. получают по р-ции Базарова:

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + 125{,}6\ кДж/моль$$

$$NH_2COONH_4 \rightleftarrows (NH_2)_2CO + H_2O - 15{,}49\ кДж/моль$$

Произ-во М. включает стадию синтеза, осуществляемого при 180–230 °С и давлении 12–25 МПа, рецикл непрореагировавших в-в в виде аммониевых солей угольной к-ты, стадии обезвоживания р-ров М. и приготовления товарных форм (кристаллы, гранулы). В совр. технологии широко применяют дистилляцию в токе CO_2 или NH_3, позволяющую значительно повысить экономичность процесса. Разработаны научно-техн. решения для создания безотходного и энергосберегающего произ-ва М. с единичной мощностью агрегатов 450 тыс. т/год и более.

Препаративных методов синтеза М. известно более пятидесяти; напр., взаимод. NH_3 с $COCl_2$, COS или CO, ацетиленом или бензолом на Pt; окислением цианида калия $KMnO_4$ или NaClO; нагреванием CO в медноаммиачном р-ре под давлением; гидролизом $Pb(CN)_2$ кипящей водой и др.

Для количеств. определения М. гидролизуют в присут. H_2SO_4 или уреазы и определяют NH_3. Для обнаружения М. используют появление желто-зеленого окрашивания при взаимод. р-ра М. с *п*-диметиламинобензальдегидом в присут. HCl; ниж. предел определения М. в фотометрируемом объеме 2 мг/л.

М. применяют в качестве концентрир. азотного удобрения (содержит ок. 46% N) для мн. с.-х. культур на любых почвах, а также как заменитель естеств. белка в кормах для жвачных животных. Производные М.– эффективные гербициды. М.– сырье для синтеза ценных хим. продуктов: карбамидных смол, меламина, циануровой к-ты и ее эфиров, NaCN, KCN, гидразина, гидразоформамида, а также фармацевтич. препаратов (веронала, люминала, бромурала и др.), нек-рых красителей. В нефтяной пром-сти М. используют для депарафинизации масел и моторных топлив с выделением мягкого парафина – сырья для получения белково-витаминных препаратов, жирных спиртов и к-т, моющих ср-в и т. п.

Мировое произ-во 106 млн. т/год (1984).

М. открыта И. Руэлем (1773) в моче, идентифицирована У. Праутом (1818), впервые синтезирована Ф. Вёлером (1828) из цианата аммония, что нанесло первый удар по витализму – учению о т. наз. жизненной силе.

Лит.: Кучерявый В. И., Лебедев В. В., Синтез и применение карбамида, Л., 1970; Кучерявый В. И., Горловский Д. М., Альтшулер Л. Н., Технология карбамида, Л., 1981; Кучерявый В. И., Горловский Д. М., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1983, № 4, с. 47–54.

В. И. Кучерявый, Ю. А. Сергеев.

МОЧЕВИ́НО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНЫЕ СМО́ЛЫ (карбамидо-формальдегидные смолы, карбамидные смолы), синтетич. термореактивные олигомерные продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом. Образуются в результате поликонденсации первичных продуктов присоединения мочевины и формальдегида – метилмочевин $H_2NCONHCH_2OH$ и $CO(NHCH_2OH)_2$ – друг с другом, мочевиной и формальдегидом. Состав, строение и св-ва М.-ф. с. зависят от количеств. соотношения мочевины и формальдегида и условий синтеза (т-ра, продолжительность, концентрация исходных соед., pH реакц. среды). М.-ф. с. – смесь олигомеров разл. мол. массы линейной, разветвленной или циклоцепной структуры, содержащих реакционноспособные амино- и ОН-группы. В М.-ф. с. линейной и разветвленной структур остатки мочевины связаны метиленовыми и метиленэфирными мостиками; в качестве структурных элементов содержат метилольные и гемиформальные группы. В М.-ф. с. циклоцепной структуры, помимо указанных выше групп, имеются триазиноновые и уроновые циклы. В состав М.-ф. с. входят также своб. мочевина, метиленгликоль, а при избытке формальдегида – олигомерные полиоксиметиленгликоли.

Получают и применяют М.-ф. с. в виде водных преим. 40–70%-ных р-ров (пожаро- и взрывобезопасны) и порошков. Технология произ-ва в значит. степени определяется назначением смолы. Так, М.-ф. с., используемые в качестве связующих и основы клеев, получают по непрерывной схеме след. образом: в 37%-ном формалине, pH к-рого водным р-ром щелочи доводят до 5,0–6,0, растворяют мочевину, получая конденсац. р-р, имеющий pH 7,0–8,5 при молярном соотношении мочевина : формальдегид 1 : (1,9–2,2). Процесс осуществляют в каскаде реакторов, куда непрерывно подают конденсац. р-р. На первой стадии процесса при 92–98 °С происходит постепенное снижение pH до 6,0. На второй стадии pH конденсац. р-ра снижают до 4,5–5,0 с помощью водного р-ра к-ты и завершают конденсацию после достижения заданных св-в смолы. Затем доводят pH до 7,0–8,0 водным р-ром щелочи и при 80–90 °С и пониж. давлении осуществляют концентрирование реакц. массы, после чего вводят оставшуюся часть мочевины и проводят конденсацию при 60 °С. Полученную смолу охлаждают. При использовании на первой стадии аммиака вместо щелочи отпадает необходимость введения на второй стадии к-ты, т. к. требуемый диапазон pH 4,5–5,8 достигается самопроизвольно. Технология получения таких смол периодич. методом аналогична. М.-ф. с. для аминопластов получают растворением мочевины в 37%-ном формалине, pH к-рого водным р-ром щелочи доводят до 6,6–7,0, с послед. конденсацией при 40–50 °С и охлаждением полученного продукта. Порошкообразные М.-ф. с. получают сушкой (гл. обр. распылительной) их водных р-ров в условиях, практически исключающих поликонденсацию.

Отверждаются М.-ф. с. при нагр. (120–140 °С) или комнатной т-ре в присут. соединений преим. кислотного характера, напр. фосфорной, соляной, щавелевой, фталевой к-т, их солей ($AlCl_3$, $ZnCl_2$).

Получаемые в результате отверждения сетчатые полимеры бесцветны, светостойки, устойчивы в орг. р-рителях и маслах, легко окрашиваются, однако имеют ряд недостатков – пониж. водостойкость, хрупкость, низкую устойчивость к деструктивным воздействиям, выделение своб. формальдегида и др. С целью устранения этих недостатков, а также придания требуемых св-в, напр. способности растворяться в орг. р-рителях, увеличения гидрофобности и адгезии, М.-ф. с. модифицируют либо при синтезе путем замены части мочевины на модифицирующий агент, либо уже готовый олигомер (напр., частичной этерификацией метилольных групп). В зависимости от заданных св-в для модификации используют преим. одно- и многоатомные спирты (бутиловый, фурфуриловый, гликоли, глицерин), амины, амиды и др. производные карбоновых к-т, дициандиамид, меламин, гуанамины (см., напр., *Гуанамино-формальдегидные смолы*), а также разл. высокомол. соединения.

Применяют М.-ф. с. в осн. как связующие в произ-ве древесностружечных плит и *аминопластов*, основу клеев для произ-ва фанеры и разл. деревянных конструкций (см., напр., *Древесина слоистая клееная, Древесные плиты, Древесные прессовочные массы*). Смолы используют также в произ-ве декоративных бумажно-слоистых пластиков и синтетич. шпона, влагостойкой бумаги, *карбамидо-формальдегидных пенопластов*, в текстильной пром-сти для аппретирования тканей с целью придания им несминаемости. М.-ф. с., модифицированные бутиловым спиртом, используют для получения мочевино-алкидных лакокрасочных материалов (см. *Алкидные смолы*), смолы, модифицированные фурфуриловым спиртом (а также немодифицир. М.-ф. с.), – как связующие в литейном произ-ве при получении отливок из чугуна, стали и алюминия. В качестве пигментов в произ-ве бумаги, добавок для эластомеров, адсорбентов разл. масел и орг. продуктов применяют полиметиленмочевину – аморфный или кристаллич. нерастворимый порошкообразный продукт белого цвета, образующийся в сильнокислой среде при взаимод. мочевины и формальдегида (молярное соотношение 1 : 1).

Первые продукты конденсации мочевины с формальдегидом получены в 1896, произ-во смол налажено лишь в 1920–21.

Лит.: Вирпша З., Бжезиньский Я., Аминопласты, пер. с польск., М., 1973; Слоним И. Я., Урман Я. Г., ЯМР-спектроскопия гетероцепных полимеров, М., 1982; Buchmann A., Bertz T., Aminoplaste, 2 Aufl., Lpz., 1970.

Г. С. Матвеланишвили.

МОЧЕВИ́НЫ ЦИКЛ, то же, что *орнитиновый цикл*.

МО́ЩНОСТЬ ДО́ЗЫ, см. *Доза*.

МО́ЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ, св-во ПАВ, диспергированных в воде или орг. р-рителе, очищать пов-сти твердых тел от загрязнений. Наиб. распространенные загрязнения – масляные (жировые) пленки с внедренными в них частицами пыли, сажи и т. п. К М. д. относят также очистку пов-сти раздела вода – воздух, напр. от разлившейся нефти. На практике М. д. осуществляется многокомпонентными смесями ПАВ, наз. *моющими средствами*.

Полной теории М. д. пока не существует. М. д. обусловлено комплексом коллоидно-хим. процессов и поверхностных явлений, включающим смачивание, диспергирование загрязнений, стабилизацию образовавшейся дисперсии, мицеллообразование ПАВ в объеме моющей жидкости, солюбилизацию загрязнений, пенообразование, фазовые превращения и др. Считается, что начальная стадия всякого М. д. – *смачивание* загрязненной пов-сти моющей жидкостью. Присутствие в моющей жидкости определенных ПАВ в случае масляных загрязнений резко изменяет условия избират. смачивания. Если межфазные натяжения на границах раздела твердое тело – масло, масло – вода и твердое тело – вода соотв. $\sigma_{тм}$, $\sigma_{мв}$ и $\sigma_{тв}$, то условие избират. смачивания водной средой определяется соотношением:

$$\sigma_{тм} \geqslant \sigma_{мв} + \sigma_{тв}.$$

При выполнении этого условия пленка загрязнения оттесняется от очищаемой пов-сти. При этом происходит пептизация (распад агрегатов) частиц пыли, сажи и т. п. и диспергирование масляных пленок (эмульгирование и микроэмульгирование). Образующиеся жидкие дисперсные системы стабилизируются вследствие адсорбции ПАВ на частицах дисперсной фазы и образования адсорбционно-сольватных слоев, препятствующих укрупнению частиц и повторному их налипанию на очищаемую пов-сть.

Наиб. важным процессом, обусловливающим М. д., является *мицеллообразование* и образуемый при этом в объеме моющей жидкости запас («депо») ПАВ сверх кол-ва, соответствующего их истинной (молекулярной) р-римости. В-ва с высокой поверхностной активностью, не образующие мицелл в коллоидном р-ре, не обладают и М. д. (напр., высшие спирты, фенолы). Важность мицеллообразования в объеме подтверждается и потерей М. д. при т-рах ниже точки Крафта.

В зависимости от св-в очищаемой пов-сти, состава моющей жидкости и природы загрязнения к.-л. из указанных процессов и явлений м. б. определяющим, т. е. обусловливает хорошее М. д. Так, избират. смачивание становится определяющим явлением при отмывании тканей, поскольку в противном случае капиллярные силы могут препятствовать пропитке ткани моющей жидкостью. Мицеллообразование является определяющим процессом при использовании микроэмульсий для отмывки, напр., металлич. пов-стей. Благодаря ультранизким значениям межфазного натяжения на границе с маслом, а также высокой солюбилизации микрокапель масла частицами микроэмульсий загрязнение оказывается полностью отделенным от очищаемой пов-сти. Для М. д. шампуней для мытья волос наиб. важный процесс – пенообразование, т. к. шампуни должны обладать слабым обезжиривающим действием.

Для усиления М. д. обычно применяют дополнит. мех. обработку очищаемых пов-стей. Фазовые превращ. – расслаивание *микроэмульсий* – лежат в основе терморегулируемых моющих ср-в. После очистки загрязненных пов-стей т-ру моющей жидкости поднимают выше т-ры помутнения; в результате расслаивания сложной дисперсной системы выделяется вода, пригодная для послед. использования, и неионогенные ПАВ, т. е. реализуется удешевленный замкнутый и экологически чистый цикл очистки.

Развитие биотехнологии привело к практич. использованию в составе моющих ср-в ферментов (протеазы, липазы), участие к-рых в М. д. связано с гидролизом пептидной связи в белках, гидролизом жиров и липидов. Для М. д. биотехнол. ПАВ характерна повыш. специфичность как к отмываемой пов-сти, так и к загрязнениям. Биотехнол. ПАВ на основе аминокислот и пептидов не оказывают вредного действия на кожу.

Лит. см. при статьях *Моющие средства, Поверхностно-активные вещества.*

Г. П. Ямпольская.

МО́ЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА (очищающие ср-ва), в-ва или смеси в-в, проявляющие в р-рах моющее действие и применяемые для удаления загрязнений с пов-сти твердых тел.

Основу М. с. составляют мицеллообразующие поверхностно-активные в-ва (ПАВ). Кроме того, М. с. содержат разл. вспомогат. ингредиенты и добавки, усиливающие моющую способность ПАВ или придающие композиции спец. св-ва.

Наиб. важны М. с., предназначенные для использования в водных средах. К ним относят разл. виды товарного (туалетного, хозяйственного) и техн. *мыла*, многокомпонентные композиции синтетич. моющих ср-в (СМС) бытового и пром. назначения, а также нек-рые прир. продукты, напр. сапонины, желчь. Последние как М. с. утратили практич. значение с развитием мыловарения, превратившегося в 18–19 вв. из кустарного в пром. произ-во.

Композиции М. с. для стирки помимо ПАВ содержат значит. кол-ва (до 70% по массе) неорг. щелочных и нейтральных электролитов (сложных фосфатов, силикатов, карбоната, гидрокарбоната и сульфата натрия и др.). Важную роль играют добавки, предотвращающие ресорбцию загрязнений, повышающие или устраняющие пенообразование, *гидротропы*, антиоксиданты, биологически активные в-ва. Мн. композиции содержат также красители, антистатики, парфюм. отдушки и др. О конкретных композициях М. с см. в ст. *Синтетические моющие средства*.

В процессе стирки или после нее для доцолнит. обработки тканей используют вспомогат. ср-ва: отбеливающие, подсинивающие, подкрахмаливающие (аппретирующие). Применяют *отбеливатели оптические*, маскирующие загрязнения, и хим. отбеливающие средства на основе сильных окислителей (кислород- и хлорсодержащих соед.) или восстановителей (серосодержащих соед.), разрушающих загрязнения. Кислородсодержащие соед. (пергидрат мочевины, персульфат K, перкарбонат Na, или «персоль», и др.) отбеливают все виды тканей, кроме шерстяных, шелковых и синтетических, хлорсодержащие соед., напр. NaClO, – хл.-бум., льняные, капроновые и найлоновые ткани, серосодержащие соед. (гидросульфит Na, ронгалит) – любые ткани. Подсинивающие средства на основе неорг. пигмента ультрамарина используют для обработки изделий из хл.-бум. и льняных тканей, на основе орг. красителей – для текстильных изделий из любых тканей. Подкрахмаливающие средства на основе прир. крахмалов (картофельного, рисового, кукурузного) предназначены для хл.-бум., льняных и нек-рых др. тканей, на основе синтетич. латексов, обычно поливинилацетатных (иногда с добавками карбамола и др.), – для хл.-бум. тканей. Вспомогат. ср-ва для стирки функционально близки к *текстильно-вспомогательным веществам* и со многими из них имеют одинаковую хим. основу.

Бытовые М. с. делят на группы по назначению: для мытья посуды и стекла, эмалированных, фаянсовых, керамич. изделий, ванн и туалетов; для чистки металлич. изделий; для ухода за коврами, мебелью, полами и др. Важнейшие группы технических М. с.: для обработки оборудования пищ. пром-сти, мед. инструмента, для мытья механизмов и машин, разл. видов транспорта (см. также *Автокосметика*). Особые требования предъявляют к составу и св-вам композиций, относящихся к ср-вам личной гигиены: шампуням, пеномоющим ср-вам для ванн, пастам для мытья рук, зубным пастам. В нек-рые композиции М. с. техн. и бытового назначения вводят структурообразующие или абразивные высокодисперсные наполнители: монтмориллонитовые глины (бентонит), каолин, мел и др. Выпускают М. с. жидкими, пасто- и мазеобразными, твердыми (куски, гранулы, хлопья,

пороцики). Отдельную группу составляют М. с. для хим. чистки текстильных изделий в неводных средах (*см. Чистящие средства*).

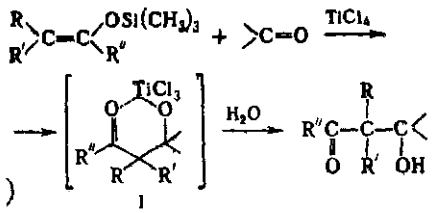
В моторные масла добавляют моющие присадки (см. *Присадки к смазочным маслам*), к-рые обеспечивают чистоту деталей двигателя, предотвращают образование углеродистых отложений. Моющей способностью в маслах обладают нефтяные и синтетич. сульфонаты, алкилсалицилаты, алкилфеноляты Ba, Ca, Mg, иногда Zn и Al.

Механизм и эффективность действия М. с. обусловлены сложным комплексом физ.-хим. и физ.-мех. процессов (см. *Моющее действие*), причем природа и св-ва очищаемой пов-сти, загрязнений, среды, в к-рой проводится чистка (мытье, стирка), а также способы и интенсивность мех. воздействия играют не менее важную роль, чем состав и св-ва М. с.

Лит.: Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина, Л., 1984; Волков В. А., Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки, М., 1985; Платнов М. Ю., Косметико-гигиенические моющие средства, М., 1990; Detergency: theory and technology, ed. by W. Gale Cutler, G. D. Kissa, N. Y., 1987. См. также лит. при ст. *Синтетические моющие средства.*

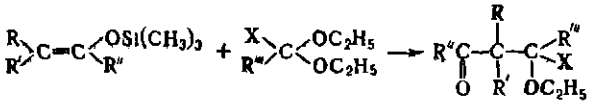
Л. А. Шиц.

МУКАЙЯ́МЫ РЕА́КЦИЯ, конденсация силиловых эфиров енолов с карбонильными соед. в присут. к-т Льюиса с образованием β-гидроксикетонов, напр.:



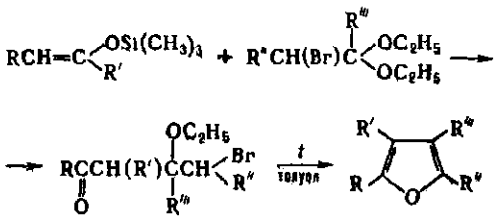
В качестве к-т Льюиса используют гл. обр. $TiCl_4$, $SiCl_4$, BF_3, $FeCl_3$ и $AlCl_3$. Для осуществления р-ции обычно к смеси карбонильного соед. и $TiCl_4$ (1:1) в CH_2Cl_2 прибавляют эквимолярное кол-во триметилсилилового эфира енола при т-ре −78 °С (для альдегидов) и ~0 °С (для кетонов). Р-ция региоселективна и протекает через образование стабильного хелата (ф-ла I). Выход β-гидроксикетона 60–95%.

Аналогично альдегидам и кетонам в М. р. вступают также их ацетали и триэтилортоформиат (ортомуравьиный эфир) с образованием соотв. β-алкоксикетонов и β-оксоацеталей:



X = H, OC_2H_5

М. р. находит применение в орг. синтезе для получения ненасыщ. альдегидов, замещенных фурана и др., напр.:



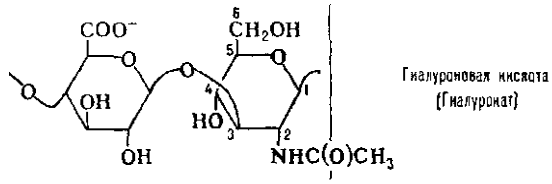
Последний метод используют в синтезе прир. соед., в частности аналогов витамина А.

Р-цию открыл Т. Мукайяма в 1973.

Лит.: Mukaiyama T., «Organic Reactions», 1982, v. 28, p. 203–331; Yamamoto Y., Maruyama K., «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, v. 105, № 23, p. 6963–65; Heathcock C. H. [a. o.], «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, v. 107, № 9, p. 2797–99.

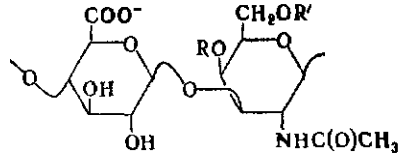
К. В. Вацуро.

МУКОПОЛИСАХАРИ́ДЫ, кислые гликозаминогликаны (полисахариды) животного происхождения. Молекулы М. линейны и построены из повторяющихся дисахаридных звеньев, в каждом из к-рых имеется остаток аминосахара (N-ацетил-D-глюкозамина, D-глюкозамин-N-сульфата или N-ацетил-D-галактозамина); вторым моносахаридом повторяющегося звена м. б. остаток уроновой к-ты (D-глюкуроновой или L-идуроновой) или D-галактоза; отдельные гидроксильные группы могут быть сульфатированы (см. ф-лы).



Гиалуроновая кислота (Гиалуронат)

В нативном состоянии только гиалуроновая к-та – истинный полисахарид; др. М. (в т. ч. *гепарин* и гепарансульфат, отличающийся от гепарина меньшим кол-вом в молекуле О-сульфатир. остатков) ковалентно связаны с белками, образуя *протеогликаны*. Эти в-ва широко представлены в соединит. ткани (хрящах, сухожилиях, костях, коже, роговице, стекловидном теле глаза), слизистых выделениях и жидкостях животных организмов, а также входят в состав клеточных мембран.



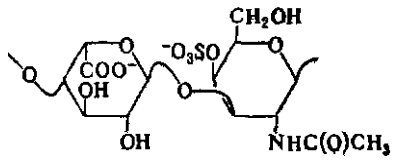
Хондроитин, R = R′ = H

Хондроитин-4-сульфат, $R = SO_3^-$, R′ = H

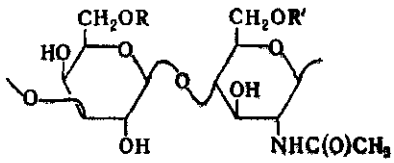
Хондроитин-6-сульфат, R = H, $R' = SO_3^-$

Хондроитин-4,6-дисульфат, $R = R' = SO_3^-$

Биосинтез М. включает построение полимерных предшественников и их послед. модификацию путем эпимеризации остатков D-глюкуроновой к-ты в L-идуроновую, N-деацетилирования и послед. N-сульфатирования остатков N-ацетил-D-глюкозамина, а также сульфатирования гидроксильных групп. Этим объясняется образование «гибридных» структур, содержащих в одной молекуле дисахаридные звенья неск. типов (напр., хоидроитинсульфата – дерматансульфата, гепарансульфата – гепарина).

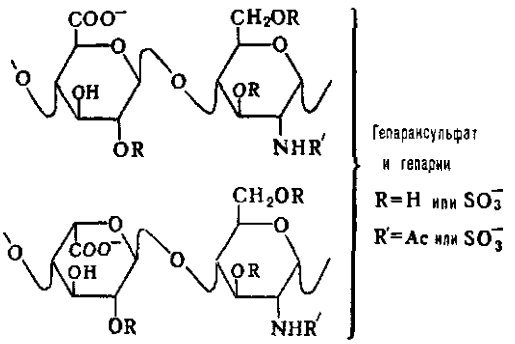


Дерматансульфат



Кератансульфат; R и R′ = H или SO_3^-

При получении М. применяют протеолиз и обработку основаниями, что приводит к деградации белковой части молекул протеогликанов. Смеси М. разделяют на компоненты ионообменной хроматографией или фракционным осаждением из водных р-ров катионными ПАВ (напр., N-цетилпиридинийхлоридом, цетилтриметиламмонийхлоридом).



Идентификацию М. осуществляют по характеру моносахаридов, входящих в М., подвижности при электрофорезе и по спектрам ЯМР. Важную роль в анализе играет способность М. расщепляться специфич. ферментами, к-рые могут катализировать гидролиз отдельных гликозидных связей (гидролазы), элиминирование заместителя из положения 4 остатка уроновой к-ты с образованием 4,5-ненасыщ. уроновой к-ты (лиазы) или десульфатирование (сульфатазы).

Препараты М., получаемые обычно в виде Na-солей,– бесцв. в-ва, хорошо р-римые в воде с образованием вязких р-ров, не раств. в орг. р-рителях. М. находят применение как лек. ср-ва: гиалуроновая к-та – при лечении глаукомы и воспалений суставов, гепарин – в хирургич. практике как ср-во, препятствующее свертыванию крови, и антитромботич. агент.

Лит.: Fransson L. A., в кн.: Polysaccharides, v. 3, ed. by G. O. Aspinall, Orlando, 1985, p. 337–415.

А. И. Усов.

МУЛЬТИПЛЕ́ТНАЯ ТЕО́РИЯ КАТА́ЛИЗА, см. *Гетерогенный катализ.*

МУЛЬТИПЛЕ́ТНОСТЬ (от лат. multiplex – многократный), число квантовых состояний молекулы, различающихся только ориентацией суммарного электронного спина. Для мол. систем, в к-рых *спин-орбитальное взаимодействие* пренебрежимо мало, состояния с разл. ориентацией спина имеют одинаковую энергию; в этом случае М. – кратность *вырождения энергетического уровня*, обусловленная спином. Вырождение снимается под действием магн. поля, что отражается в спектрах как появление групп спектральных линий (мультиплетов), в к-рых расстояние между линиями существенно меньше, чем расстояние между группами. Снятие вырождения в магн. поле используется для эксперим. изучения частиц с ненулевым спином методом ЭПР.

М. определяется квантовым числом S для квадрата электронного спина молекулы: $\hbar^2 S(S+1)$ ($\hbar$ – постоянная Планка). Состоянию с данным S отвечают $2S+1$ значение проекции спина на ось, т. е. М. $\varkappa = 2S+1$. Поскольку спин электрона полуцелый, то $\varkappa$ – натуральное число, причем для N-электронной молекулы с четным N возможные значения М. равны 1, 3, 5,...; соответствующие состояния наз. синглетными, триплетными, квинтетными и т. д. При нечетных N $\varkappa$ принимает значения 2, 4, 6,... (дублетные, квартетные, секстетные и т. д. состояния); во всех случаях $\varkappa \leqslant N+1$. При обозначении электронных состояний молекулы М. указывается слева вверху от букв. обозначения состояния. Так, осн. (низшее по энергии) состояние OH^- – дублетное π-состояние обозначается как $^2\Pi$ (см. *Возбужденные состояния*).

Как правило, для осн. состояний молекул М. мала ($\varkappa = 1$, 2 или 3). В рамках теории мол. орбиталей это связывают с тем, что в соответствии с *Паули принципом* низшие по энергии одноэлектронные уровни (мол. орбитали) заняты двумя электронами и дают нулевой вклад в суммарный спин. Состояниям с $\varkappa > 1$ отвечают лишь частично заполненные электронные оболочки. В этом случае относит. положение по энергии состояний с одной и той же электронной конфигурацией определяется правилом Хунда: энергия убывает с ростом М. (см. *Хунда правила*). Наиб. высокие значения М. для осн. состояний наблюдаются в соед. РЗЭ и лантаноидов; напр., для GdO в осн. состоянии М. равна 9.

М. состояния – важная характеристика хим. поведения частицы, о чем свидетельствует, напр., существенно разное поведение синглетного и триплетного карбена $:C_2$. Молекулы в дублетных осн. состояниях называют радикалами, в триплетных – бирадикалами. Считается, что молекулы в несинглетных состояниях обладают повыш. реакц. способностью из-за частичной заполненности электронных оболочек (имеют неспаренные электроны). Однако это не всегда справедливо (напр., молекула O_2 – бирадикал).

М. используют для классификации квантовых переходов: переходы между состояниями с разной М. наз. интеркомбинационными; если спин-орбитальное взаимод. слабо, такие переходы маловероятны (см. *Квантовые переходы*).

Анализ тонкой структуры спектра атомов и молекул требует учета спин-орбитального и др. взаимодействий. Напр., у атома с орбитальным (угловым) моментом кол-ва движения $\boldsymbol{L}$ и спином $\boldsymbol{S}$ состояния с разными значениями суммарного момента $\boldsymbol{I} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$ из-за спин-орбитального взаимод. различаются по энергии (т. наз. мультиплетное расщепление). Число таких состояний наз. мультиплетностью терма; оно равно $|L+S| - |L-S| + 1$ и совпадает с $\varkappa = 2S+1$ лишь если $L \geqslant S$. При $L = 0$ М. терма, по определению, считается равной $2S+1$. Мультиплетное расщепление при сильном спин-орбитальном взаимод. м. б. столь заметным, что близкими по энергии оказываются состояния с разл. спином. В подобных случаях, типичных для атомов и соед. тяжелых элементов, классификация состояний по спину (а значит, и по М.) теряет значение. При этом требуется изменить набор квантовых чисел, характеризующих молекулу или атом.

Лит. см. при ст. *Спин.*

В. И. Пупышев.

МУ́МИЯ, прир. железооксидный пигмент красного цвета. Светлые М. содержат 20–35% по массе α-Fe_2O_3, темные – 35–70%; остальное – Al_2O_3 (бокситные М.) или алюмосиликаты (глинистые М.), SiO_2 и др. Содержание влаги не более 2%; размер частиц до 40 мкм; pH водной вытяжки 6,5–7,5; маслоемкость 15–26 г/100 г; укрывистость 30–35 г/м^2. Устойчива к действию р-ров щелочей, слабых к-т и орг. р-рителей. Обладает высокими свето-, атмосферо- и термостойкостью. Противокоррозионными св-вами не обладает. Получают М. обжигом железосодержащих болотных руд, высокожелезистых бокситов или гидрогематитов. После грубого дробления и удаления пустой породы руду прокаливают при 650–700 °С для удаления влаги и разложения карбонатов и гидрогематитов, подвергают тонкому размолу и сепарации. Применяют М. для изготовления шпатлевок, грунтов, фасадных, эмульсионных, клеевых красок и эмалей со всеми видами пленкообразователей, а также как наполнитель пластмасс, керамики, окрашенного бетона и др. строит. материалов.

П. И. Ермилов.

МУРАВЬИ́НАЯ КИСЛОТА́ (метановая к-та) HCOOH, мол. м. 46,03; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 8,4 °С, т. кип. 100,7 °С; d_4^{20} 1,220; n_D^{20} 1,3714; η 1,784 мПа·с (25 °С); γ 37,58 мН/м; давление пара безводной М. к. (кПа): 4,40 (20 °С), 10,98 (40 °С), 25,23 (60 °С), 52,94 (80 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 12,69 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 46,3 кДж/моль, S^0_{298} 129 Дж/(моль·К); C^0_p 98,78 Дж/(моль·К) (17 °С); ε 56,1 (25 °С); μ $4{,}7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; pK_a 3,45 (25 °С). Смешивается во всех соотношениях с водой, диэтиловым эфиром, этанолом, не раств. в алифатич. углеводородах, умеренно раств. в бензоле, толуоле, CCl_4, образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 107,3 °С; 77,5% по массе М. к.).

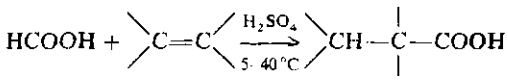
Молекула М. к. имеет плоское строение. Длины связей С—Н, С=О, С—О и О—Н равны соотв. 0,1085, 0,1245, 0,1312 и 0,095 нм; углы О—С=О, Н—С=О и С—О—Н соотв. 124,3, 117,8 и 107,8°.

Остаток М. к.–формил, соли и эфиры–формиаты.

М. к.–простейшая карбоновая к-та, заметно сильнее др. алифатич. к-т. Вступает в р-ции окисления–восстановления, присоединения, циклизации.

При нагревании М. к. разлагается с образованием CO_2 и H_2; H_2SO_4 расщепляет ее на CO и H_2O; H_2O_2 окисляет до надмуравьиной к-ты HCOOOH. Со спиртами в присут. H_2SO_4 дает сложные эфиры (см. табл.). Подобно альдегидам М. к. проявляет восстановит. св-ва: осаждает серебро из аммиачных р-ров $AgNO_3$; вступает в р-цию восстановит. аминирования, в частности в *Лейкарта–Валлаха реакцию*; при взаимод. первичных и вторичных аминов с М. к. и формальдегидом образуются N-метилированные амины; смесь М. к. со стехиометрич. кол-вом третичных аминов–эффективный восстановитель карбонильных соед. до спиртов.

М. к. легко присоединяется к олефинам с образованием сложных эфиров; в присут. H_2SO_4 олефины карбоксилируются до третичных карбоновых к-т (р-ции Коха–Хаафа), напр.:



Р-ция М. к. с олефинами в присут. H_2O_2 и кислотных катализаторов приводит к гликолевым эфирам, а р-ция с ацетиленом в паровой фазе–к виниловому эфиру. М. к. вступает в р-ции циклизации, образуя с *о*-фенилендиамином бензимидазол, с 4,5-диаминопиримидином–пурин.

СВОЙСТВА ЭФИРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Эфир	Т.кип., °С	Т.пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Метиловый	31,8	–99,8	0,974	1,3431
Этиловый	54,3	–80,5	0,9168	1,3598
Пропиловый	81,3	–	0,9058	1,377
Изопропиловый	71,3	–	0,873	–
Бутиловый	106,8	–	0,892	1,389
Амиловый	131,0	–	0,885	1,400
Бензиловый	202–203 (747 мм рт.ст.)	–	1,081 (23 °С)	–

В природе М. к. обнаружена в хвое, крапиве, фруктах, едких выделениях пчел и муравьев (в последних впервые обнаружена в 17 в., отсюда назв.).

В больших кол-вах М. к. образуется в качестве побочного продукта при жидкофазном окислении бутана и легкой бензиновой фракции в произ-ве уксусной к-ты. М. к. получают также (~35% от общего мирового произ-ва) гидролизом формамида; процесс состоит из неск. стадий: карбонилирование метанола, взаимод. метилформиата с безводным NH_3 и последующий гидролиз образовавшегося формамида 75%-ной H_2SO_4. Иногда используют прямой гидролиз метилформиата (р-цию проводят в избытке воды или в присут. третичного амина), гидратацию CO в присут. щелочи (к-ту выделяют из соли действием H_2SO_4), дегидрогенизацию CH_3OH в паровой фазе в присут. катализаторов, содержащих Cu, а также Zr, Zn, Cr, Mn, Mg и др. (метод не имеет пром. значения).

М. к. применяют как протраву при крашении и отделке текстиля и бумаги, обработке кожи; как консервант при силосовании зеленой массы, фруктовых соков, а также для дезинфекции бочек для пива и вина; для борьбы с клещами, вызывающими варрооз пчел; для получения лек. ср-в, пестицидов, р-рителей (напр., диметилформамида), солей и эфиров. Метилформиат–р-ритель жиров, минер. и растит. масел, целлюлозы, жирных к-т; ацилирующий агент; используют в произ-ве нек-рых уретанов, формамида и др. Этилформиат–р-ритель нитрата и ацетата целлюлозы; ацилирующий агент; отдушка для мыла; применяют в произ-ве витаминов B_1, А, Е. Изоамилформиат–р-ритель смол и нитроцеллюлозы; бензилформиат–р-ритель лаков, красителей, душистых в-в.

М. к. раздражает верх. дыхат. пути и слизистые оболочки глаз; при попадании на кожу вызывает хим. ожоги.

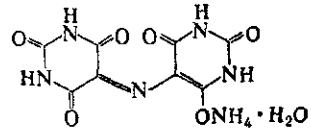
Для М. к., метил- и этилформиата соотв. т. всп. 60, –21, –20 °С; т. самовоспл. 504, 456, 440 °С; КПВ 14,3–33,0, 5,5–21,8, 2,8–16%; ПДК 1, 100, 100 мг/м^3.

Т-ра хранения М. к. не ниже 0 °С; при комнатной т-ре медленно разлагается на CO и H_2O; для хранения при т-ре до 35 °С М. к. стабилизируют добавлением до 1% воды, а при 35–55 °С–до 3% воды. Объем мирового произ-ва М. к.–250 тыс. т/год (1980).

Лит. Физико-химические свойства продуктов производства изопрена, под ред. С. К. Огородникова, М., 1974; Агуйло А., Хорленко Т., «Нефть, газ и нефтехимия за рубежом», 1980, № 11, с. 104–13. *Н. Г. Вергунова.*

МУРАВЬИНЫЙ АЛЬДЕГИД, то же, что *формальдегид*.

МУРЕКСИД (аммониевая соль 5,5′-нитрилодибарбитуровой к-ты, пурпурат аммония), мол. м. 238,18; темно-красные кристаллы; плохо раств. в воде, не раств. в этаноле, диэтиловом эфире. Р-ры М. в этиленгликоле или в смеси триэтаноламина и спирта при соотношении от (1:1) до (4:1) устойчивы два года, водные р-ры–один день. Получают М. из мочевой к-ты. Комплексонометрич. индикатор для определения Ni при pH 9,5–10, Cu при pH 8–10, Sc при pH 2,6 (переход окраски от желтой к розово-фиолетовой), Ca при pH 10,8–13,2 (от красной к фиолетовой), Mn при pH 10 (от оранжевой к красной), Th при pH 2,5 (от желтой к розовой); реагент для фотометрич. определения Ca ($\lambda_{макс}$ М. 506, комплекса 537 нм; ε комплекса $1 \cdot 10^4$), ниж. граница определяемых содержаний 0,04 мкг/мл; индикатор при титровании CN^- солями Ni в среде водного NH_3 (от розово-фиолетовой к желтой). М. применяют в смеси с NaCl (1:100).



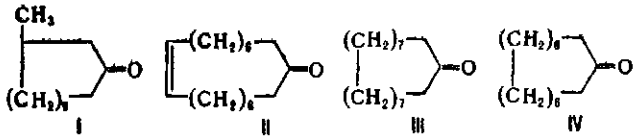
Лит.: Шарло Г., Методы аналитической химии, пер. с франц., М.–Л., 1966; Лейковская Г. П. [и др.], «Заводская лаборатория», 1976, т. 42, № 2, с. 150; Беленький С. М. [и др.], там же, 1977, т. 43, № 6, с. 649–50. *Т. В. Чернышова.*

МУСКУСЫ (лат. muscus), пахучие продукты со своеобразным, т. наз. мускусным, запахом и способностью «облагораживать» и фиксировать запах парфюм. композиций. Ранее единств. источником М. были прир. продукты животного и растит. происхождения. М. животного происхождения–выделения мускусных желез нек-рых парнокопытных, грызунов и др. животных; получаются гл. обр. из желез мускусной кабарги (Moschus moschiferus). Мускусный запах имеют выделения нек-рых др. животных, мясо мускусных быков и др. В состав животных М., помимо душистых в-в, входят белки, жиры, холестерин и нек-рые др. продукты. К М. растит. происхождения относят эфирные масла из аптечного дягиля и гибиск абельмоша. Душистое начало животных М.–макроциклич. кетоны, растительных–макроциклич. лактоны, выделенные и исследованные только в 20 в. Синтезированы также многие др. в-ва с мускусным запахом, не найденные в природе.

Для большинства М. характерны усиление запаха при нагр. и аносмия–невосприятие отдельными людьми запаха этих в-в. Строгая зависимость между строением М. и их запахом отсутствует. М. широко применяют в парфюмерии; их производят в пром-сти в значит. кол-вах.

Макроциклические М. По силе и тонкости запаха, устойчивости к O_2 воздуха, а также по способности фиксировать запах парфюм. композиции эти М. превосходят все др. соед. с мускусным запахом. Соед. этого ряда содержат макроцикл

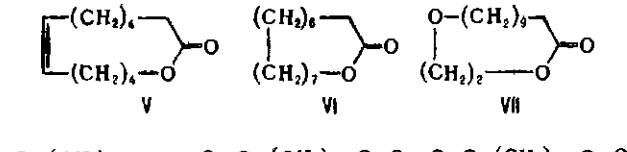
из 14–19 метиленовых групп, однако в ряде случаев эти группы м. б. заменены гетероатомами (O, S) или группами атомов (напр., иминогруппой). Очень тонким мускусным запахом обладают кетоны с 15–17 атомами С, в т. ч. мускон (3-метилциклопентадеканон; ф-ла I), получаемый из желез самца мускусной кабарги оттонкой с водяным паром, цибетон (9-циклогептадеценон; II), содержащийся в цибете – секрете желез циветовой кошки, дигидроцибетон (циклогептадеканон; III), получаемый гидрированием цибетона, и экзальтон (циклопентадеканон; IV), содержащийся в секрете желез нек-рых грызунов.



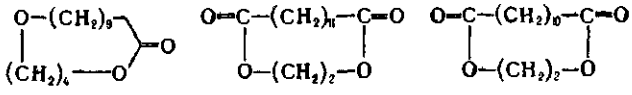
I II III IV

Важная группа макроциклических М.–лактоны, запах к-рых напоминает запах макроциклич. кетонов с тем же числом атомов С, но еще устойчивее и имеет оттенок амбры. Из лактонов наиб. важны амбреттолид (16-гексадец-7-енолид; V), содержащийся в эфирном масле семян Hibiscus abelmoschus, и тибетолид (15-пентадеканолид, экзальтолид; VI), входящий в состав эфирного масла из корней аптечного дягиля (Angelica Archangelica L.). Пром. способы синтеза тибетолида основаны на циклизации 15-гидроксипентадекановой к-ты, к-рая получается электролитич. конденсацией моноэтилового эфира адипиновой к-ты с 11-ацетоксиундекановой к-той (из 11-бромундекановой к-ты), или многостадийным синтезом из циклододеканона. Запах макроциклич. оксалактонов с 15 и 16 атомами С похож, но все же несколько слабее запаха макроциклич. лактонов с тем же числом атомов С. Наиб. важны оксалактон 2-11 (12-оксатетрадеканолид, тибетолид 2-11; VII), получающийся конденсацией 11-бромундекановой к-ты с этиленгликолем и послед. циклизацией образующейся 14-гидрокси-12-оксатетрадекановой к-ты), и оксалактон 4-11 (12-оксагексадеканолид; VIII), получающийся конденсацией 11-бромундекановой к-ты с 1,4-бутандиолом и послед. циклизацией образующейся 16-гидрокси-12-оксагексадекановой к-ты.

Сильным мускусным запахом обладают нек-рые циклич. диэфиры α,ω-гликолей и дикарбоновых к-т, в т. ч. этиленбрассилат (мускус Т; IX) и мусконат (X), получающиеся конденсацией этиленгликоля с брассиловой и декан-1,10-дикарбоновой к-тами соответственно.



V VI VII



VIII IX X

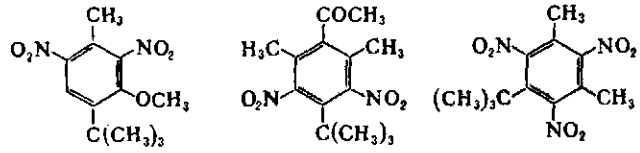
М. ароматического ряда. Из этих М. наиб. важны т. наз. нитромускусы – производные бензола, содержащие одну или неск. нитрогрупп. Они значительно уступают макроциклическим М. по парфюм. качествам. Кроме того, из-за токсичности нек-рых нитромускусов, в особенности М. амбрового, не рекомендуется вводить их в парфюм. композиции в кол-ве, превышающем 0,1%; однако их достоинство – относит. простота синтеза и дешевизна. Наиб. практич. значение среди нитромускусов имеют: М. амбровый (4-*трет*-бутил-3-метокси-2,6-динитротолуол, мускус-амбретт; XI), получающийся алкилированием метилового эфира *м*-крезола изобутиленом и послед. нитрованием образующегося 4-*трет*-бутил-3-метокситолуола смесью HNO_3 и

СВОЙСТВА МУСКУСОВ

Соединение	Мол.м.	Т.пл., °С	Т.кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Давление пара (20 °С), Па
Экзальтон	224,37	63	120/0,3	0,924 (20 °С)	1,4637 (66 °С)	–
Мускон [1]	238,40	жидк.	130/0,5	0,9221 (17 °С)	1,4802 (17 °С)	–
Цибетон	250,41	32,5	159/2	0,917 (33 °С)	1,4830 (33 °С)	–
Тибетолид [2]	240,37	37–37,5	176/15	0,9383 (41 °С)	1,4633 (41 °С)	0,035
Амбреттолид	252,38	жидк.	154–156/0,9–1,1	0,9580 (20 °С)	1,4815 (20 °С)	–
Оксалактон 2-11	228,32	жидк.	108–111/1	1,007 (20 °С)	1,4681 (20 °С)	0,176
Оксалактон 4-11	256,37	жидк.	129–131/1	0,987 (20 °С)	1,4690 (20 °С)	0,02
Мусконат [3]	256,33	жидк.	135/1	1,0303 (60 °С)	1,4726 (20 °С)	0,008
Этиленбрассилат	270,36	5	332	1,05 (20 °С)	1,4710 (20 °С)	–
Мускус амбровый [4]	268,26	84–86	182–185/15	–	–	0,002
Мускус-кетон [5]	294,30	134,5–137	–	–	–	$13 \cdot 10^{-5}$
Мускус-ксилол [6]	297,26	112,5–114,5	–	–	–	$7 \cdot 10^{-4}$
Кедрол [7]	250,40	жидк.	220/15	–	1,502–1,505 (20 °С)	–
Мустерон	248,39	жидк.	134–137/2	0,978 (20 °С)	1,4955–1,4970 (20 °С)	–

[1] $[\alpha]_D^{17}$ –13,01°. [2] Т.всп. 144 °С, т. самовоспл. 240 °С, КПВ 0,05–0,52% (по объему), температурные пределы взрываемости 136–177 °С. [3] Т.всп. 162 °С, т. самовоспл. 365 °С, КПВ 0,24–1,51% (по объему), температурные пределы взрываемости 156–198 °С. [4] Т.всп. 165 °С, т. самовоспл. 397 °С, КПВ 88,75 г/м³ (ниж.). [5] Т всп. 164 °С, КПВ 69,25 г/м³ (ниж.). [6] Порог запаха $2,15 \cdot 10^{-9}$ г/л. [7] Т всп. 139 °С, т. самовоспл. 331 °С, температурные пределы взрываемости 139–178 °С.

уксусного ангидрида; мускус-кетон (4-*трет*-бутил-2,6-диметил-3,5-динитроацетофенон; XII), получающийся последоват. бутилированием, ацетилированием и нитрованием *м*-ксилола; мускус-ксилол (5-*трет*-бутил-1,3-диметил-2,4,6-тринитробензол; XIII), получающийся бутилированием *м*-ксилола и нитрованием образующегося 5-*трет*-бутил-1,3-диметилбензола.

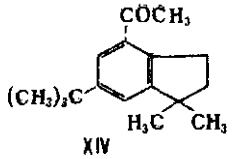


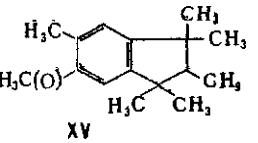
XI XII XIII

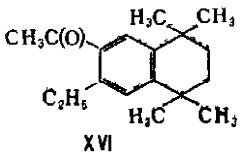
Вторая важная группа М. ароматич. ряда – производные индана. Наиб. важны: целестолид (4-ацетил-6-*трет*-бутил-1,1-диметилиндан, эсперон; XIV), получающийся конденсацией *трет*-бутилбензола с изопреном в присут. H_2SO_4 и ацетилированием образующегося 6-*трет*-бутил-1,1-диметилиндана; фантолид (6-ацетил-1,1,2,3,3,5-гексаметилиндан; XV), получающийся конденсацией *п*-цимола с диметилэтилкарбинолом в присут. H_2SO_4 и ацетилированием образующегося 1,1,2,3,3,5-гексаметилиндана.

Третья группа М. ароматич. ряда – производные тетралина, среди к-рых многие имеют практич. значение; напр., версалид (7-ацетил-1,1,4,4-тетраметил-6-этил-1,2,3,4-тетрагидронафталин; XVI), получающийся конденсацией 2,5-диметил-2,5-дихлоргексана с этилбензолом и ацетилированием продукта конденсации.

Прочие М. Мускусным запахом обладают нек-рые терпенилциклогексанолы и терпенилциклогексаноны, в т. ч. кедрол – смесь (70:30) 4- и 6-терпенил-2-метилциклогекса-


XIV


XV


XVI

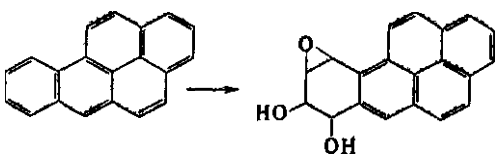
нолов (терпеновый остаток гл. обр. изокамфил и изоборнил), получающийся конденсацией камфена с *о*-крезолом с послед. гидрированием продукта конденсации, и мустерон, получающийся окислением кедрола и представляющий собой смесь 4- и 6-терпенил-2-метилциклогексанонов. Известны также стероидные М., однако практич. значения они не имеют. Физ. св-ва нек-рых М. представлены в таблице.

Лит.: Шулов Л. М., Хейфиц Л. А., Душистые вещества с мускусным запахом, М., 1964; Братус И. Н., Химия душистых веществ, М., 1979; Fragrance chemistry, ed. by E. Theimer, N. Y.–[a. o.], 1982. *Л. А. Хейфиц.*

МУТАГЕ́НЫ (от *мутации* и греч. -genēs – рождающий, рожденный), хим. и физ. факторы, вызывающие наследств. изменения – мутации.

Впервые искусств. мутации получены в 1925 Г. А. Надсоном и Г. С. Филипповым у дрожжей действием радиоактивного излучения радия; в 1927 Г. Мёллер получил мутации у дрозофилы действием рентгеновских лучей. Способность хим. в-в вызывать мутации (действием иода на дрозофилы) открыта в 1932 В. В. Сахаровым.

М. химические. Различают М. прямого действия – соед., реакц. способность к-рых достаточна для хим. модификации ДНК, РНК и нек-рых белков, и промутагены – в-ва, к-рые сами по себе инертны, но превращ. в организме в М. (в осн. в результате ферментативного окисления системой микросомных многоцелевых оксидаз). Последние часто называют «конечными» М. Так, немутагенный 1,2-бензопирен (бензо[*a*]пирен) в организме окисляется до 7,8-дигидрокси-9,10-эпокси-7,8,9,10-тетрагидро-1,2-бензопирена, один из стереоизомеров к-рого обладает мутагенной, а также канцерогенной активностью:



Др. пример – немутагенный N-нитрозодиметиламин, к-рый в печени подвергается ферментативному окислит. деметилированию и превращ. в высокомутагенный и канцерогенный метилдиазогидроксид (см. *Канцерогенные вещества*).

Мишенью действия М. в клетке являются гл. обр. ДНК и, возможно, нек-рые белки. К последним относят в осн. белки, играющие структурную роль в организации генома или принимающие участие в репликации (самовоспроизведении молекулы нуклеиновых к-т), рекомбинации (перераспределении генетич. материала родителей в потомстве) или репарации (восстановлении поврежденной структуры ДНК).

Среди М. наиб. обширен класс электроф. алкилирующих М., к к-рым относят не только типичные алкилирующие агенты (диазоалканы, эфиры серной к-ты и алкансульфокислот), но и эфиры фосфорной и азотной к-т, аминоэтилирующие реагенты (2-хлорэтиламин, этиленимин и их производные), оксиэтилирующие агенты (этиленоксид и его производные) и альдегиды. К этому же классу М. относят N-нитрозо-N-алкиламиды карбоновых к-т, N-нитрозо-N-алкилуретаны, N-нитрозо-N-алкилмочевины, N-алкил-N-нитрозо-N′-нитрогуанидины, являющиеся, по-видимому, наиб. активными из известных М. Эти соед. сами по себе лишены алкилирующих св-в, но при их гидролитич. распаде образуются активные алкилдиазогидроксиды (иногда считают, что образуются своб. алкилкарбкатионы, что менее вероятно).

Электроф. реагентами являются также подавляющее большинство конечных М., образующихся из синтетич. и прир. в-в. Пример последних – глюкозид циказин (β-D-глюкозид метилазоксиметанола), к-рый под действием ферментов трансформируется в метилдиазогидроксид.

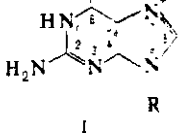
Механизм мутагенного действия простейших алкилирующих агентов довольно хорошо изучен. Характер повреждений ДНК при воздействии этих агентов м. б. предсказан с помощью ф-лы Свена–Скотта:

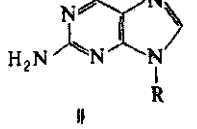
$$\lg(k/k_0) = s \cdot n,$$

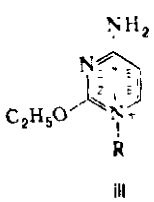
где k – константа скорости бимолекулярной р-ции алкилирующего агента с нуклеофилом; k_0 – константа скорости бимолекулярной р-ции алкилирующего агента с водой, выбранной в качестве стандарта; n – константа, характеризующая нуклеофильность субстрата; s – мера чувствительности скорости р-ции к изменению n.

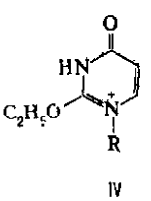
Из ф-лы следует, что при алкилировании биополимеров, имеющих неск. нуклеоф. центров, доля продуктов алкилирования центра с низкой нуклеофильностью должна быть выше при действии агента с низкой константой s.

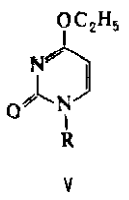
Наиб. нуклеоф. центр в молекуле ДНК – положение 7 в гуанине. Поэтому диметилсульфат и метилметансульфонат (s соотв. 0,9 и 0,86) алкилируют ДНК в осн. по этому положению (см. ф-лу I; везде R – цепь ДНК), а выход продуктов алкилирования центров с меньшей нуклеофильностью мал. При действии на ДНК этилметансульфоната и N-нитрозо-N-метилмочевины (s соотв. 0,67 и 0,42) доля 7-алкилгуанина в общем выходе продуктов алкилирования снижается и возрастает вклад продуктов алкилирования центров с низкой нуклеофильностью – межнуклеотидных фосфатных групп и атомов кислорода в основаниях. При алкилировании ДНК N-нитрозо-N-этилмочевиной (s ок. 0,26) осн. продукт р-ции – алкилир. остатки фосфорной к-ты и O-алкилир. основания: O^6-этилгуанин (II), O^2-этилцитозин (III), O^2- и O^4-этилтимины (соотв. IV и V).


I


II


III


IV

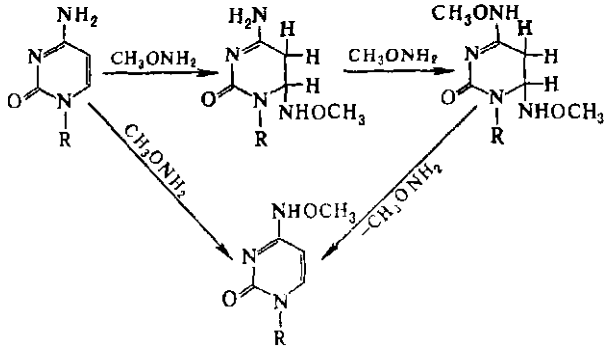

V

Синтез новой нити ДНК на ДНК-матрице, содержащей 7-алкилгуаниновые звенья, проходит без ошибок и мутаций не возникает. Напротив, полинуклеотид, синтезированный на матрице, содержащей O-алкилир. звенья, содержит ошибочно включенные пуриновые и пиримидиновые основания. С возрастанием способности к O-алкилированию у простейших алкилирующих агентов возрастает канцерогенная активность.

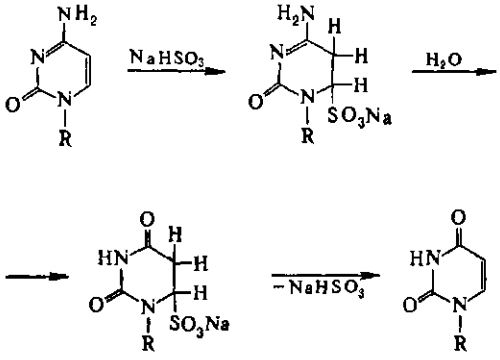
Мутации, возникающие при действии метилметансульфоната, не алкилирующего основания ДНК по атому O,

являются следствием ошибок работы ферментов клетки, восстанавливающих исходное (неизмененное) состояние ДНК.

Спектр повреждений ДНК при действии нуклеоф. мутагенов (гидроксиламин, О-метилгидроксиламин, гидразины, бисульфит Na) значительно уже. В осн. это модификация цитозина, направление и механизм к-рой иллюстрирует след. схема:



Др. нуклеоф. агенты реагируют аналогично, но константы скорости отдельных стадий могут существенно меняться. Особенность действия бисульфита на ДНК - замена цитозиновых звеньев на урацильные в результате дезаминирования цитозина по схеме:



Ряд М. вызывают мутации, не связываясь ковалентно с ДНК. Так, нек-рые гетероцикличе. соед. (напр., акридин и его производные), обладающие жесткой плоской структурой молекулы, встраиваются (интеркалируют) между смежными, расположенными стопкой, парами оснований двойной спирали ДНК. В этом случае матричный синтез на ДНК протекает с ошибками. В синтезируемой нити ДНК оказывается на один нуклеотид больше или меньше обычного и возникают мутации.

Особый класс М. составляют соед., представляющие собой аналоги оснований ДНК - 5-галогенурацилы, 2-амино- и 6-метиламинопурины и др. Галогенурацилы включаются в ДНК при матричном синтезе вместо тимина, 2-аминопурин - вместо аденина. Вследствие различий в положении кетоенольного равновесия у тимина и галогенурацилов (при включении последних в ДНК) увеличивается частота ошибочных спариваний оснований и возникают ошибки при репликации.

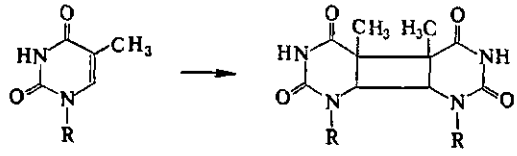
Существуют также М., ингибирующие синтез предшественников ДНК. Мишень таких М. - ферменты, синтезирующие компоненты ДНК. Считается, что в результате подавления синтеза предшественников происходит замедление или даже остановка синтеза ДНК. В этих условиях повышается вероятность того, что репликац. система клетки может пропустить отсутствующий нуклеотид, либо включить вместо отсутствующего нуклеотида другой, ошибочный; следствие обоих событий - мутация.

Мутагенные и канцерогенные св-ва хим. в-в тесно связаны между собой. Поэтому выявление возможных М. в окружающей среде, испытание на мутагенность продуктов пром. синтеза (красители, лек. ср-ва, пестициды и др.) - важная задача совр. генетики. Разработаны тест-системы для экспресс-обнаружения М. Наиб. часто используют тест Б. Эймса и его модификации. Для их осуществления используют специально полученные штаммы бактерий Salmonella typhimurium, к-рые не способны синтезировать гистидин из-за генетич. нарушений. Этот штамм поэтому не может расти в среде, в к-рой отсутствует эта аминокислота. Др. его особенность - способность в результате обратной мутации приобретать исходную способность синтезировать гистидин из обычных предшественников (NH_3 и др.). Частота обратных мутаций заметно увеличивается под действием М. и может служить критерием их активности. В тестах используют лишенную гистидина питат. среду, в к-рую добавляют экстракт из печени крыс, содержащий ферменты эндоплазматич. ретикулума, способные превращать в-во в мутагенную (канцерогенную) форму. В случаях, когда в-во обладает мутагенной активностью, наблюдается активный рост колоний бактерий. Время тестирования - ок. 24 ч (на тестирование с использованием эксперим. животных затрачивается 2-3 года).

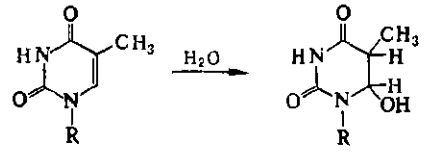
М. физические. Мутации при действии физических М. возникают так же, как и при действии М. химических. Вначале возникает первичное повреждение ДНК. Если оно не будет полностью исправлено в результате репарации, то при послед. репликативном синтезе ДНК будут возникать мутации. Специфика мутагенеза (процесса возникновения мутаций) при действии физ. факторов связана с характером первичных повреждений генома, вызываемых ими.

Подробно изучены повреждения ДНК, возникающие в результате действия электромагн. излучения разной длины волны. Электромагн. излучение с длиной волны больше 300 нм не поглощается ДНК, однако в нек-рых случаях может оказывать мутагенное действие, механизм к-рого заключается в поглощении кванта света молекулой сенсибилизатора и передачей энергии возбуждения на ДНК. При действии света с длиной волны 200-300 нм ($\lambda_{макс}$ поглощения ДНК 260 нм) происходит поглощение квантов света хромофорными группами ДНК (пуриновые и пиримидиновые основания) и переход последних в возбужденное состояние. В обоих случаях б.ч. поглощенной энергии рассеивается и основания ДНК возвращаются в исходное, невозбужденное, состояние, но часть возбужденных оснований подвергается фотохим. трансформации.

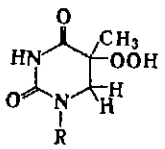
В наиб. степени это относится к тимину, остальные основания более устойчивы. Энергия излучения, поглощенная тимином, локализуется в оси. на двойной связи цикла; следствием этого является образование в составе ДНК димеров:



Возбужденная двойная связь способна также присоединять нуклеофилы с образованием, напр., нестойкого гидрата тимина:



При облучении ДНК дальним УФ светом (185 нм) возможно и фотоокисление тимина с образованием его гидропероксида (ф-ла VI).

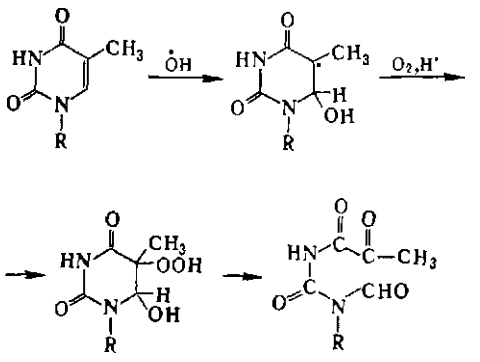


VI

Предполагают, что осн. предмутац. повреждение ДНК, возникающее при действии УФ света, связано с образованием димеров тимина.

Электромагн. излучения еще более высокой энергии (рентгеновское и γ-излучение) способны ионизовать в-во. Ионизация происходит случайным образом, поэтому молекулы, являющиеся наиб. распространенными в объекте, больше других подвергаются ионизации. При облучении живой материи, на 70–90% состоящей из воды, б. ч. энергии будет поглощена молекулами воды и поэтому мутагенный эффект при действии этих агентов возникает гл. обр. вследствие модификации ДНК продуктами радиолиза воды. Наиб. вклад в развитие радиац. поражения ДНК вносит радикал $OH^{\cdot}$. При взаимод. с ДНК 80% всех радикалов $OH^{\cdot}$ атакуют основания ДНК, остальные – дезоксирибозную часть молекулы. Возникающие первичные продукты затем вступают в разнообразные вторичные р-ции как с теми же продуктами радиолиза воды, так и с кислородом, белками, низкомол. компонентами клетки, а также подвергаются диспропорционированию, изомеризации, гидролизу. Возникает широкий спектр разнообразных изменений первичной и вторичной структуры ДНК: измененные основания, апуриновые и апиримидиновые сайты (участки с удаленными основаниями), разрывы связей в дезоксирибозе, одно- и двунитевые разрывы цепей ДНК. Точная роль каждого из возникающих повреждений структуры ДНК в формировании мутагенного эффекта все еще остается невыясненной. Предполагают, что ключевую роль в этом процессе играют продукты радиолиза тимина.

В тимине первичной атаке радикалом $OH^{\cdot}$ подвергается двойная связь цикла с образованием двух радикалов с радикальными центрами в положениях 5 и 6, с преобладанием первого. В присут. кислорода из радикала образуется гидропероксид, к-рый уже при комнатной т-ре разлагается с раскрытием цикла:



Радиационно-хим. изменения цитозина также протекают через стадию образования аналогичного, но еще более нестабильного гидропероксида. В случае цитозина и аденина возможно также дезаминирование оснований. Пуриновые основания (аденин, гуанин) реагируют с радикалом $OH^{\cdot}$ с меньшей скоростью. Идентифицированы, напр., продукт гидроксилирования аденина (8-гидроксиаденин), а также продукты раскрытия имидазольного кольца этих оснований.

В дезоксирибозном остатке молекулы ДНК радикал $OH^{\cdot}$ способен атаковать и отрывать атом H из любого положения цикла. Конечный результат радиационно-хим. модификации этой части молекулы ДНК – образование малонового диальдегида, сопровождающееся разрывом N-гликозидной

связи с отщеплением неизмененного основания, и, в итоге, однонитевых разрывов ДНК. Затем уже возникают и двунитевые разрывы ДНК в результате статистич. накопления однонитевых разрывов в противоположных участках двух цепей ДНК.

Известно прямое действие радиации на молекулы-мишени, в результате к-рого макромолекулы превращ. в своб. радикалы по схеме:

$$RH \xrightarrow{-e} RH^{+\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H^{+}$$

Судьба образовавшихся радикалов $R^{\cdot}$, вероятно, схожа с судьбой радикалов, возникающих при непрямом действии радиации.

Механизм действия др. видов ионизирующего излучения (α-частицы, протоны, нейтроны, электроны, ускоренные ядра более тяжелых элементов) близок к механизму действия ионизирующего электромагн. излучения. Отличия обусловлены гл. обр. разницей в массе, заряде, энергии и глубине проникновения излучения в объект, способом ионизации макромолекул и др. Имеются сведения, что воздействие нек-рых др. физ. факторов, напр. звуковых колебаний, вибрации, могут также привести к мутации.

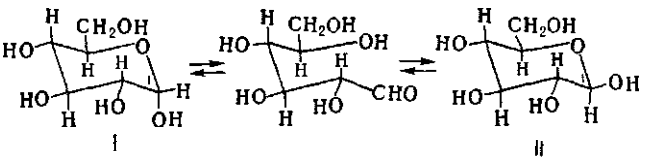
М. применяют для получения штаммов микроорганизмов, продуцирующих в бо́льших кол-вах антибиотики, аминокислоты, витамины и др. в-ва, чем прир. штаммы (такие штаммы используют в пром-сти), а также для выведения новых сортов растений.

Лит.: Первичные радиобиологические процессы, под ред. Н. В. Тимофеева-Ресовского, 2 изд., М., 1973; Рябченко Н. И., Радиация и ДНК, М., 1979; Коттл Д., Биологические эффекты радиации, пер. с англ., М., 1986; Рубин А. Б., Фрайкин Г. Я., «Успехи совр. биологии», 1987, т. 103, в. 3, с. 323–39; Chemical mutagens. Principles and methods for their detection, ed. by A. Hollaender, v. 1–10, N. Y., 1971–86.

А. М. Серебряный.

МУТАРОТА́ЦИЯ (от лат. muto – изменяю и rotatio – вращение), самопроизвольное изменение величины оптич. вращения свежеприготовленных р-ров оптически активных соединений. Характерна для *моносахаридов*, восстанавливающих олигосахаридов, лактонов и др. Катализируется к-тами и основаниями.

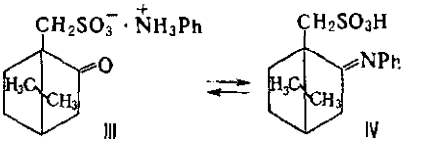
В случае глюкозы М. объясняется установлением равновесия:



I II

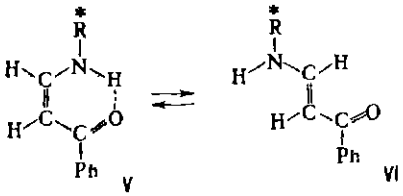
В равновесном состоянии присутствует 38% α-формы (ф-ла I) и 62% β-формы (II). Промежут. альдегидная форма содержится в ничтожно малой концентрации. Преимуществ. образование β-формы объясняется тем, что гидроксил при C-1 занимает экваториальное положение.

М. соед. III ($[\alpha]_D$ + 37,5°) объясняется его дегидратацией в р-ре хлороформа в кетимин IV ($[\alpha]_D$ – 170,5°). Величина вращения равновесной смеси +10,5°



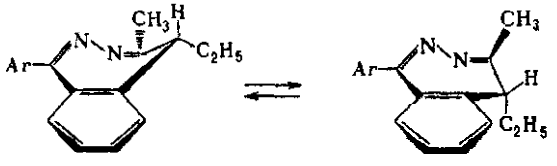
III IV

М. аминовинилкетонов, полученных на основе оптически активных аминов RH_2^*, обусловлена *цис,транс*-изомеризацией под влиянием р-рителя: в гептане преобладает *цис*-форма V, в спирте – *транс*-форма VI:



V VI

М. производных диазепина объясняется инверсией находящегося в форме ванны (VII) азотсодержащего кольца в кресловидную конформацию (VIII):



VII VIII

Явление открыто в 1846 О. П. Дюбрёнфо, названо в 1899 мутаротацией Т. М. Лоури.

Лит.: Иллел Э., *Стереохимия соединений углерода*, пер. с англ., М., 1965, с. 44–46; Степаненко Б. Н., Химия и биохимия углеводов, М., 1977, с. 61–72; Потапов В. М., *Стереохимия*, 2 изд., М., 1988. *В. М. Демьянович.*

МУТА́ЦИИ (от лат. mutatio – изменение), внезапные (скачкообразные) естественные или вызванные искусственно наследуемые изменения генетич. материала (генома), приводящие к изменению тех или иных признаков организма. Различают генеративные М., возникающие в половых клетках и передающиеся по наследству, и соматические М., образующиеся в клетках, не участвующих в репродукции (соматич. клетках). Соматические М. приводят к возникновению генетич. мозаик, т. е. к изменению какой-то части организма, развивающейся из мутантной клетки. У растений соматические М. переносятся потомству в том случае, если растения размножают не семенами, а соматич. частями организма (напр., черенками, почками, клубнями).

Изменение генома клетки могут осуществляться тремя путями: в результате изменения числа хромосом, числа и порядка расположения генов или из-за изменения индивидуальных генов. При изменении числа хромосом (т. наз. геномные М.) может происходить утрата или приобретение одной или неск. хромосом (анеуплоидия), либо меняться число наборов хромосом (полиплоидия). Полиплоидия играет важную роль в эволюции растений и широко используется при их селекции и выведении новых сортов. У животных полиплоидия, как правило, носит летальный характер, т. к. нарушает хромосомный механизм определения пола.

Изменение расположения генов в хромосомах (т. наз. хромосомные М.) происходит в результате дупликации (повторения) гена, инверсии (переворота одного или неск. генов на 180°), транслокации, или транспозиции (переноса участка хромосомы, соизмеримого по длине с геном, в новое положение в той же или в другой хромосоме), а также делеции – выпадения участка генетич. материала (от неск. нуклеотидных пар до фрагментов, содержащих неск. генов; частный случай дефишенси – нехватка генов на конце хромосомы). При транслокации ряда генов наблюдается т. наз. эффект положения гена – изменение проявления активности гена при перемещении его в др. участок хромосомы. Этим объясняется, напр., появление полосковидных глаз у дрозофилы.

Изменение индивидуальных генов (генные М.) осуществляется в результате нарушения последовательности нуклеотидных остатков в цепи ДНК данного гена. М., связанные с заменой одной пары нуклеотидных остатков в ДНК, наз. точковыми. Среди последних обычно принято различать: 1) простые замены (транзиции), когда происходит замена одного пуринового (пиримидинового) основания в нуклеотиде на другое пуриновое (пиримидиновое) основание (напр., А ⇄ Г или Т ⇄ Ц; А, Г, Т и Ц – азотистые основания, соотв. аденин, гуанин, тимин и цитозин); 2) сложные, или перекрестные замены (трансверсии), когда пуриновое основание замещается на пиримидиновое и обратно (напр., А ⇄ Ц, А ⇄ Т, Г ⇄ Ц, Г ⇄ Т). При простых заменах в двойной спирали ДНК комплементарная пара А и Т замещается на пару Г и Ц, и обратно. При сложных заменах пара Г и Ц замещается на пару Ц и Г или Т и А, а пара А и Т – на пару Т и А или Ц и Г. Кроме замен, в ДНК могут происходить выпадения (делеции) или вставки одного или неск. нуклеотидных остатков. В этом случае возникают т. наз. М. со сдвигом рамки.

Изменения в последовательности ДНК приводят к изменению нуклеотидной последовательности в матричной РНК (мРНК; синтезируется на ДНК-матрице при транскрипции), что приводит к изменению в последовательности аминокислотных остатков в полипептидной цепи белковой молекулы, определяемой данным геном. Если в результате точковой М. в полипептидной цепи происходит замена одного остатка аминокислоты на другой, то имеет место т. наз. миссенс-М., или М. с изменением смысла. Если М. в ДНК приводит к образованию кодона-терминатора (и соотв. кодона-терминатора в мРНК, сигнализирующего об окончании трансляции, т. е. синтеза белковой молекулы на РНК-матрице), то процесс трансляции в данной точке останавливается. Подобная М. носит назв. нонсенс-М. или бессмысленной и, как правило, сопровождается полным выключением ф-ции фермента. При миссенс-М. не всякая замена аминокислотного остатка отражается на функцион. активности белка. Примером серьезных последствий для организма миссенс-М. может служить наследств. болезнь у человека – серповидноклеточная анемия (см. *Гемоглобин*).

При М. со сдвигом рамки, начиная с кодона (см. *Генетический код*), в к-ром потерян или приобретен нуклеотид, вся послед. аминокислотная последовательность белка при трансляции полностью меняется, что приводит к полному выключению ф-ции фермента.

Если в результате М. возникает мутантный фенотип (совокупность всех признаков и св-в организма, сформировавшихся в процессе его индивидуального развития), отличный от исходного «дикого» (наиб. распространенного в природе), то М. наз. прямой. В тех случаях, когда благодаря М. исходный дикий фенотип организма восстанавливается (полностью или частично), то М. наз. обратной или реверсией. Различают истинные реверсии, когда в результате повторной М. исходная последовательность цепи ДНК восстанавливается, и супрессорные М., к-рые локализованы в др. месте генома, но тем или иным образом компенсируют дефект, обусловленный исходной М. Наиб. интерес в этом классе М. представляют т. наз. супрессоры нонсенс-М. Мол. природа подобных обратных М. состоит в мутации гена, определяющего синтез транспортной РНК (тРНК). В этом случае в тРНК меняется последовательность нуклеотидных остатков в антикодоне [участок молекулы тРНК, состоящий из трех нуклеотидов и узнающий соответствующий ему участок из трех нуклеотидов (кодон) в молекуле мРНК] таким образом, что он приобретает способность взаимод. («узнавать») с кодоном-терминатором (или нонсенс-кодоном). Благодаря этому нонсенс-кодон прочитывается как значащий, т. е. в соответствующем месте полипептидной цепи устанавливается аминокислота, и синтез белка продолжается.

По происхождению М. можно разделить на две группы: спонтанные и индуцированные. При индуцир. мутагенезе (искусств. получение М.) М. возникают в результате воздействия на организм *мутагенов*. Один из ключевых ферментов, определяющих частоту спонтанных М. – ДНК-полимераза (катализирует синтез ДНК из нуклеотидов на ДНК-матрице; см. *Полидезоксирибонуклеотид-синтетазы*). Частота неправильных включений нуклеотидов при репликации (самовоспроизведении) ДНК с использованием этого фермента из разл. источников (микроорганизмы, дрожжи,

клетки млекопитающих) достигает довольно высоких значений $\sim 10^{-4}$ (отношение числа мутированных нуклеотидных звеньев к общему числу мономерных звеньев ДНК). Однако в клетке существует спец. система коррекции, а также разл. системы репарации (восстановление нативной структуры) ДНК, к-рые понижают эту величину до 10^{-9}.

Значит. роль в спонтанной М. играют специфич. *мигрирующие генетические элементы*. Частота М. с их участием составляет у простейших организмов (бактерий, дрожжей) ок. 10^{-5} на поколение, а при определенных условиях может значительно увеличиваться. В результате встраивания подобных элементов в гены может нарушаться их активность, изменяться система регуляции и т. п.

Осн. доля всех М. в природе обусловлена генными М. Они вызывают разнообразные изменения признаков. Большинство из М. вредны для организмов (могут вызывать уродство и даже гибель). Очень редко возникают М., улучшающие св-ва организма. Эти М. дают осн. материал для естеств. и искусств. отбора, являясь необходимым условием эволюции в природе и селекции полезных форм растений, животных и микроорганизмов. Частота спонтанных мутаций у каждого вида генетически обусловлена и поддерживается на оптим. уровне.

Осн. представления о М. впервые получили развитие в работах Х. Де Фриза (1901), а в дальнейшем (1925–1928) в работах Г. Мёллера, Л. Стадлера, Г. Надсона, Г. С. Филиппова и др. в связи с исследованием мутагенного действия радиоактивности, рентгеновских и УФ лучей. Механизмы М. на мол. уровне стали выясняться с сер. 20 в. в связи с открытием двойной спирали ДНК Дж. Уотсоном и Ф. Криком (1953).

Лит.: Ауэрбах Ш., Проблемы мутагенеза, пер. с нем., М., 1978; Томилин Н. В., Генетическая стабильность клетки, Л., 1983; Хесин Р. Б., Непостоянство генома, М., 1984; Алиханян С. И., Акифьев А. П., Чернин Л. С., Общая генетика, М., 1985. *Г. Б. Завильгельский.*

МЫЛА́, соли высших жирных (C_8–C_{18}), нафтеновых и смоляных к-т; одни из осн. моющих ср-в. Техн. смеси водорастворимых (калиевых, натриевых, аммониевых и триэтаноламмониевых) солей этих к-т наз. щелочными М., водонерастворимые соли, содержащие металлы II, III и др. гр. (напр., Ca, Mg, Ni, Mn, Al, Co, Pb и др.) – металлическими.

Щелочные М. получают гл. обр. из стеариновой, пальмитиновой, лауриновой, олеиновой, нафтеновых к-т, канифоли и таллового масла.

Индивидуальные соли высших жирных к-т – кристаллич. в-ва; плотн. ок. 1,05 г/см^3, т. пл. 225–260 °С. В зависимости от условий кристаллизации М. существуют в моноклинной или ромбич. форме; последняя характеризуется лучшей р-римостью в воде. При наличии в М. пичтожных кол-в воды т-ра плавления понижается до 100 °С. Соли ненасыщ. жирных к-т лучше раств. в воде и труднее кристаллизуются, чем соли насыщенных. Безводные М. гигроскопичны; их гигроскопичноеть зависит от природы кислотного остатка и связанного с ним катиона. При повыш. т-рах М. и вода смешиваются во всех отношениях; при комнатной – водные р-ры М. образуют твердые гели, содержащие воду, макс. кол-во к-рой зависит от природы жирной к-ты и иона металла (см. *Гели*). При определенной концентрации М. образуют мицеллярные р-ры и проявляют макс. *моющее действие*. Важная характеристика М. – концентрация, при к-рой происходит образование мицелл, наз. критич. концентрацией мицеллообразования (см. табл.). В области критич. концентрации св-ва р-ров М. (поверхностное натяжение, электрич. проводимость, осмотич. давление и др.) резко изменяются.

С увеличением мол. массы р-римость М. в воде уменьшается. Р-римость высокомолекулярных М. повышается в присут. низкомолекулярных. В зависимости от природы катиона М. по р-римости в водс располагают в ряд: $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. М. в водных р-рах гидролизуются. С повышением т-ры и понижением концентрации и величины pH гидролиз усиливается: водные р-ры М. имеют щелочную р-цию. С увеличением мол. массы способность М.

КРИТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МЫЛ

Мыло	Критич. концентрация мицеллообразования при 50 °С, моль/л
Лаурат натрия $C_{11}H_{33}COONa$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$*
Пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
Пальмитат калия $C_{15}H_{31}COOK$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
Стеарат калия $C_{17}H_{35}COOK$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$*
Олеат калия $C_{17}H_{33}COOK$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$*

* При 25 °С.

к гидролизу возрастает, причем М. насыщ. жирных к-т подвергаются гидролизу сильнее, чем ненасыщенных; добавление щелочи к р-ру М. подавляет гидролиз. Под действием минер. к-т М. разлагаются с выделением своб. жирных к-т.

Молекулы М., адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают поверхностное натяжение (см. *Поверхностно-активные вещества*). В водных р-рах М. характеризуются равновесными переходами: молекулярный р-р $\rightleftarrows$ золь $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ гель, что характерно для полуколлоидов (семиколлоидов, см. *Мицеллообразование*). Образование мицеллярных р-ров М. наблюдается выше нек-рого критич. значения т-ры – т. наз. точки Крафта, к-рая обычно неск. ниже т-ры плавления твердого М. При т-рах ниже точки Крафта гидратир. твердое М. образует набухший гель, равновесный с истинным р-ром, в точке Крафта – коллоидные частицы – мицеллы; при этом общая р-римость М. значительно возрастает. С увеличением мол. массы М. точки Крафта смещаются в область более высоких т-р.

Сырье для произ-ва М. – растительные масла в натуральном и гидрогенизир. виде (подсолнечное, конопляное, льняное, хлопковое, кедровое, кунжутное, маковое, миндальное, оливковое, кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, касторовое), *жиры животные* (говяжий, бараний, свиной, костяной, китовый, моржовый, тюлений, дельфиний, тресковый), синтетич. жирные к-ты (см. *Высшие жирные кислоты*), мылонафт, саломас, канифоль, отходы от рафинирования жиров и масел, а также нейтральные жиры и жирные к-ты, полученные безреагентным методом по р-ции гидролиза (расщепления) натуральных жиров при 220–225 °С и давлении 0,2–0,5 МПа.

По способу получения М. делят на клеевые, ядровые и пилированные, по целевому назначению – на хозяйственные, туалетные, технические, спец. и медицинские, по товарной форме – на твердые, жидкие и пастообразные.

Процесс получения М. (мыловарение) состоит из варки М. и придания ему товарного вида (охлаждение, формование, штамповка, упаковка). При варке М. исходные жиры омыляют водным р-ром NaOH при кипячении с послед. нейтрализацией продукта омыления (жирные к-ты) р-ром Na_2CO_3 при кипячении и интенсивном перемешивании; при этом нейтрализуется до 70% жирных к-т. Оставшиеся жирные к-ты и нейтральные жиры обрабатывают р-ром щелочи. На этой стадии образуется конц. р-р (т. наз. мыльный клей), в к-ром поддерживается нек-рый избыток щелочи (примерно 0,2%) для подавления гидролиза. Клеевые М. получают путем охлаждения конц. водных р-ров М. без нарушения однородности р-ра; они содержат 30–50% осн. в-ва. Охлажденную массу режут на куски.

В процессе получения ядрового М. в мыльный клей вводят конц. р-р электролита (NaCl, NaOH). При этом

происходит высаливание М. и масса разделяется на два слоя. Верх. слой представляет собой очищенное мыло – «ядро» – с содержанием М. после отстаивания не менее 60%. Ниж. слой, т. наз. подмыльный щелок, представляет собой р-р электролита, содержащий небольшие кол-ва М., примеси, присутствующие в исходном сырье, а также глицерин (при получении М. из нейтральных жиров). Из подмыльного щелока извлекают М. и глицерин. Выделенное «ядро» очищают и осветляют промывкой р-ром электролита.

Пилированное М. – высший сорт М.; получают из ядрового путем высушивания с послед. перетиранием на вальцах спец. (пилирной) машины. Содержание осн. в-ва в таком М. повышается до 72–74%, улучшается структура М., его устойчивость к усыханию, прогоркнанию и действию высоких т-р при хранении.

Хозяйственное М. получают охлаждением мыльного клея, после чего плоские твердые плиты М. разрезают на резальных машинах на куски, к-рые маркируют на автоматич. штамп-прессах, а затем упаковывают в тару. Более современны и производительны механизир. вакуумные установки для охлаждения и формования непрерывного действия. Твердые хозяйственные М. в зависимости от сорта содержат 40–72% осп. в-ва, 0,1–0,2% своб. щелочи, 1–2% своб. карбонатов Na или K, 0,5–1,5% нерастворимого в воде остатка. Для произ-ва твердого туалетного М. используют «ядро», сваренное из лучшей по составу жировой основы, содержащей 72–80% животных жиров, кокосовое масло или соответствующие фракции синтетич. жирных к-т. В туалетное М. обычно вводят разл. отдушки и красители. Жидкие туалетные М. содержат 18–20% калиевых или калиево-натриевых М. в водно-спиртовом р-ре (содержащие C_2H_5OH 10–15%). Порошкообразные М. выпускают как в чистом виде, так и в смеси со щелочными электролитами (Na_2CO_3, триполифосфаты и силикаты Na и др.), к-рые добавляют для умягчения воды; получают в сушильно-распылит. башне, продуваемой воздухом, куда через распылит. форсунки или с помощью вращающегося диска попадает горячий водный р-р М. в смеси с электролитами. Применение электролитов снижает расход М. и повышает эффект стирки.

Среди металлических (технических) М. наиб. распространение получили водонерастворимые соли стеариновой, линолевой, линоленовой и нафтеновых к-т. Металлические М. – кристаллич. в-ва, не раств. в воде, раств. в растит. маслах и орг. р-рителях с образованием коллоидных р-ров. Получают их обычно по р-ции обмена между щелочными М. и солями металлов II, III и др. групп.

Хозяйственные и туалетные М. – осн. бытовое *моющее средство*. Технические М. – загущающий компонент большинства мыльных смазок, применяемых в узлах трения, а также защитных и уплотнит. смазок (см. *Пластичные смазки*, *Присадки к смазочным материалам*). В произ-ве смазок используют натриевые, литиевые, калиевые, кальциевые, бариевые, алюминиевые, цинковые, свинцовые, магниевые и нек-рые др. М. стеариновой, олеиновой, гидроксистеариновой, рицинолевой, нафтеновых и др. к-т, или их смесей, а также смесей с глицеридами, образующимися при омылении растит. масел и животных жиров. Натриевые М. стеариновой и др. к-т широко применяют при изготовлении пластичных смазок, имеющих высокую т-ру плавления, и используют при более высоких т-рах, чем многие др. смазки. Поскольку натриевые М. водорастворимы, приготовленные из них смазки в процессе применения не должны соприкасаться с водой.

Аммониевые, натриевые, калиевые М. нафтеновых к-т используют в произ-ве моющих ср-в, эмульгаторов смазочно-охлаждающих жидкостей и битумных эмульсий, нефтяного ростового в-ва, ингибиторов коррозии; кальциевые, магниевые, бариевые М. применяют в качестве загустителей и присадок к маслам и смазкам, ингибиторов коррозии. Хромовые, железные, свинцовые, кобальтовые, никелевые М. – ускорители высыхания лакокрасочных материалов на основе растит. масел (см. *Сиккативы*); алюминиевые – загустители смазок, наполнители резины, добавки к лакам, краскам, смазкам, ингибиторы коррозии, компоненты разл. топлив; медные – антисептики при пропитке силовых кабелей, тканей, древесины, канатов. К М. спец. назначения относят, напр., олеиновое М. для текстильной пром-сти и флотации, зеленое М. (продукт омыления KOH оливкового, льняного, хлопкового и др. растит. масел) для мед. и ветеринарных целей, М. с ДДТ (смесь 95% твердого хозяйственного клеевого М. с 5% ДДТ) и др.

М. – *старейшее моющее* ср-во. В России с 1670 известно жидкое калиевое («зеленое») М., для произ-ва к-рого применяли поташ. С 1800 началось кустарное произ-во «крепкого и желтого» натриевого М. путем обработки жидкого М. поваренной солью при кипячении. Первый пром. способ произ-ва М. с применением кальцинир. соды известен с кон. 18 в.

Объем произ-ва М. в СССР (в пересчете на 40%-ное содержание жирных к-т) 951 тыс. т (1987).

Лит.: Тютюников Б.Н., Юхновский Г.Л., Маркман А.Л., Технология переработки жиров, М., 1950; Зиновьев А.А., Химия жиров, М., 1952; Справочник по мыловаренному производству, М., 1974; Абрамзон А.А., Поверхностно-активные вещества, 2 изд., Л., 1981.

С.И. Молодчиков, Е.В. Малыга.

МЫЛОНА́ФТ, см. *Асидол.*

МЫШЬЯК (возможно, от слова «мышь»; в Древней Руси возникновение такого назв. могло быть связано с применением соединений М. для истребления мышей и крыс; лат. Arsenicum, от греч. ársen – сильный, мощный) As, хим. элемент V гр. периодич. системы, ат. н. 33, ат. м. 74,9216. В природе один стабильный изотоп с мас. ч. 75. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $4{,}2 \cdot 10^{-28}$ м$^{-2}$. Конфигурация внеш. электронной оболочки $4s^2 4p^3$; степени окисления −3, +3 и +5; энергии ионизации при последоват. переходе от As^0 к As^{5+} соотв. равны 9,815, 18,62, 28,34, 50,1, 62,6 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,1; атомный радиус 0,148 нм, ковалентный радиус 0,122 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) As^{3+} 0,072 нм (6), As^{5+} 0,047 нм (4), 0,060 нм (6), As^{3-} 0,191 нм.

Содержание в земной коре $1{,}7 \cdot 10^{-4}$% по массе. Относится к рассеянным элементам, однако образует св. 160 собств. минералов. Редко встречается в самородном виде. Наиб. распространенные минералы, имеющие пром. значение, – арсенопирит FeAsS, реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3. Практич. значение имеют мышьяковые руды, содержащие не менее 2–5% М. В богатых месторождениях содержание М. в руде достигает 25–35%. Значит. кол-ва М. концентрируются в большинстве полиметаллич. руд цветных металлов. Прежде всего он генетически ассоциируется с рудами W, Sn, Pb, Sb, Zn, Cu, Ni и Co. Почти со всеми этими металлами М. образует минералы – простые и сложные арсениды, напр. сперрилит $PtAs_2$, шмальтин $CoAs_2$, теннатит $3Cu_2S \cdot As_2S_3$. Минералы М. также встречаются в месторождениях благородных металлов – Au и Ag. Осн. массу М. и его соед. (более 90%) получают при переработке полиметаллич. руд. Пром. месторождения М. в мире многочисленны, а запасы практически неограниченны.

Свойства. М. существует в неск. аллотропич. формах, из к-рых наиб. устойчив серый, т. наз. металлический, М. (α-As) с ромбоэдрич. кристаллич. решеткой, $a = 0{,}4135$ нм, $\alpha = 54{,}13°$, $z = 2$, пространств. группа $R\bar{3}m$ (в гексагон. установке $a = 0{,}376$ нм, $c = 1{,}0548$ нм), плотн. 5,74 г/см^3. При очень быстрой конденсации паров М. на пов-сти, охлаждаемой жидким N_2, получают прозрачные, мягкие как воск кристаллы желтого М. (решетка кубич.) с плотн. ~2,0 г/см^3. По св-вам он аналогичен белому Р, но значительно менее устойчив. При нагр. и на свету желтый М. быстро переходит в серый; ΔH^0 перехода 14,63 кДж/моль. Известны также нестабильные аморфные формы М., напр. черный М. с плотн. ~4,7 г/см^3, образующийся при конденсации паров М. в токе H_2. Выше 270 °С черный М. переходит в серый; ΔH^0 перехода 4,18 кДж/моль. Компактный (плавленый) серый М. имеет вид серебристого крупнокристаллич. металла; тройная точка 817 °С при давлении пара

3,7 МПа; т. возг. 615 °С; плотн. жидкого 5,24 г/см^3 (817 °С); C_p^0 25,05 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 28 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 150 кДж/моль (для As_4); S_{298}^0 35,6 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 11,160 − 7357/T (623–1090 К); температурный коэф. линейного расширения $4 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (293–573 К); $t_{крит}$ 1400 °С, $p_{крит}$ 22,0 МПа, $d_{крит}$ 2,65 г/см^3. Пар М. бесцветен, состоит до 800 °С из молекул As_4, выше 1700 °С из As_2, в интервале 800–1700 °С из смеси As_2 и As_4. Серый М. очень хрупок, разрушается по спайностям; твердость по Бринеллю ~1500 МПа, твердость по Моосу 3,5. М. диамагнитен, магнийная восприимчивость $-5{,}5 \cdot 10^{-6}$; обладает металлич. проводимостью; ρ $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Ом·см, температурный коэф. ρ $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–373 К).

М. химически активен. На воздухе при нормальной т-ре даже компактный (плавленый) металлический М. легко окисляется, при нагр. порошкообразный М. воспламеняется и горит голубым пламенем с образованием оксида As_2O_3. Известен также термически менее устойчивый нелетучий оксид As_2O_5 (см. *Мышьяка оксиды*). Разб. HNO_3 окисляет М. до ортомышьяковистой к-ты H_3AsO_3, конц. HNO_3 – до ортомышьяковой к-ты H_3AsO_4. Р-ры щелочей в отсутствие O_2 с М. практически не реагируют. При сплавлении со щелочами образуется арсин AsH_3 (см. *Мышьяка гидрид*) и *арсенаты*(III). Металлический М. легко взаимод. с галогенами, давая летучие галогениды $AsHal_3$, с F_2 образует также и AsF_5 (см. *Мышьяка галогениды*). Порошкообразный М. самовоспламеняется в среде F_2 и Cl_2. С S, Se и Te М. образует соответствующие *мышьяка халькогениды*. С большинством металлов дает металлич. соед. – *арсениды*. *Галлия арсенид* и *индия арсенид* – важные полупроводниковые соединения. Известны многочисл. *мышьякорганические соединения*. С Sb М. образует непрерывный ряд твердых р-ров.

Наиб. важным соед. М. посвящены отдельные статьи, ниже приводятся сведения о к-тах М.

Ортомышьяковая к-та (мышьяковая к-та) $H_3AsO_4 \times$ $\times 0{,}5H_2O$, бесцв. кристаллы; т. пл. 36 °С (с разл.); раств. в воде (88% по массе при 20 °С); гигроскопична; в водных р-рах – трехосновная к-та: $K_{a_1} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a_2} = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$, $K_{a_3} = 3{,}0 \cdot 10^{-12}$; при нагр. ок. 100 °С теряет воду, превращаясь в пиромышьяковую к-ту $H_4As_2O_7$, при более высоких т-рах переходит в метамышьяковую к-ту $HAsO_3$. Получают окислением As или As_2O_3 конц. HNO_3. Применяют для получения As_2O_5, арсенатов(V), мышьякорг. соед., как антисептик для древесины. Ортомышьяковистая к-та (мышьяковистая к-та) H_3AsO_3 существует только в водном р-ре; слабая к-та, $K_{a_1} = 8 \cdot 10^{-10}$ (25 °С); получают растворением As_2O_3 в воде; промежут. продукт при получении арсенатов(III) и др. соединений.

Получение. Мышьяксодержащие руды подвергают окислит. обжигу и извлекают М. в виде As_2O_3. Его возгоняют и получают продукт с чистотой более 98%. Практически все соед. М. в пром-сти производят исходя из As_2O_3. Металлический М. также получают из As_2O_3 восстановлением его углеродсодержащими восстановителями (чаще всего древесным углем). Очищают М. сублимацией. М. высокой чистоты для синтеза полупроводниковых соед. получают из предварительно очищенных AsH_3 или $AsCl_3$ хим. осаждением из газовой фазы. Арсин разлагают при 300–400 °С в токе H_2 или Ar. Хлорид восстанавливают H_2 высокой чистоты (к-рый очищают диффузией через сплавы Pd). Наиб. чистый М. получают, сочетая дистилляцию и кристаллизацию. Эти процессы проводят при 815–850 °С и давлении 4–6 МПа. М. для синтеза полупроводниковых соед. не должен содержать примеси (Si, S, O, Cu и др.) более 10^{-5}–10^{-6}% по массе каждого в-ва.

Определение. Наиб. общий способ качеств. обнаружения М. основан на восстановлении его соед. до AsH_3 цинком или Al в разб. к-тах (соляной или серной); при пропускании образовавшегося AsH_3 через нагретую до 300–350 °С стеклянную трубку, наполненную H_2, на ее стенках осаждается М. в виде черно-бурого зеркала, к-рое легко раств. в щелочном р-ре NaClO, в отличие от аналогичного «сурьмяного зеркала». Чувствителен метод Гутцайта, по к-рому выделяющийся (при восстановлении соед. М.) H_2 со следами AsH_3 пропускают над полоской сухой фильтровальной бумаги, импрегнированной $HgCl_2$ или, лучше, $HgBr_2$; этот метод можно использовать также и как количественный. Нейтронно-активац. метод обнаружения М. в виде ^{76}As ($T_{1/2}$ 26,6 ч) обладает очень высокой чувствительностью (~$5 \cdot 10^{-12}$ г); предел обнаружения может достигать 10^{-8}–10^{-10}% М.

Количественно М. определяют после отгонки его из солянокислого р-ра в виде $AsCl_3$. По методу Ледебура уловленный водой $AsCl_3$ титруют $KBrO_3$ в солянокислом р-ре в присут. метилового оранжевого или флуоресцеина. По гипофосфитному методу As(III) восстанавливают до элементарного М. в сильнокислой среде ($2As^{3+} + 3H_2PO_2^- + 3H_2O \xrightarrow{HCl} 2As + 3H_2PO_3^- + 6H^+$); образовавшийся М. отфильтровывают, промывают разб. соляной к-той и р-ром NH_4Cl и растворяют в избытке известного кол-ва 0,01–0,1 н. р-ра I_2. Избыток I_2 титруют р-ром H_3AsO_3 в присут. $NaHCO_3$. Гравиметрич. методами М. определяют в виде сульфидов As или Ag_3AsO_4. Небольшие кол-ва М. определяют колориметрически, напр. в виде мышьяково-молибденовой сини $H_7[As(Mo_2O_7) \cdot OMo_3O_6]$.

Применение. Элементарный М. находит ограниченное применение в виде добавок к сплавам (на основе Cu, Pb и Sn) и полупроводниковым материалам. М. особой чистоты используют для синтеза важнейших полупроводниковых материалов.

Мировое произ-во М. (без социалистич. стран) в пересчете на As_2O_3 ок. 50 тыс. т (1983); из них получают ~11 т элементарного М. особой чистоты для синтеза полупроводниковых соединений.

Все соед. М., р-римые в воде и слабокислых средах (напр., желудочный сок), чрезвычайно ядовиты; ПДК в воздухе М. и его соед. (кроме AsH_3) в пересчете на М. 0,5 мг/м^3. Соед. As(III) более ядовиты, чем соед. As(V). Из неорг. соед. особенно опасны As_2O_3 и AsH_3. При работе с М. и его соед. необходимы: полная герметизация аппаратуры, удаление пыли и газов интенсивной вентиляцией, соблюдение личной гигиены (противопылевая одежда, очки, перчатки, противогаз), частый медицинский контроль; к работе не допускаются женщины и подростки. При остром отравлении М. наблюдаются рвота, боли в животе, понос, угнетение центр. нервной системы. Помощь и противоядия при отравлении М.: прием водных р-ров $Na_2S_2O_3$, промывание желудка, прием молока и творога; специфич. противоядие – унитиол. Особая проблема состоит в удалении М. из отходящих газов, технол. вод и побочных продуктов переработки руд и концентратов цветных и редких металлов и железа. Наиб. перспективен способ захоронения М. путем перевода его в практически нерастворимые сульфидные стекла.

М. известен с глубокой древности. Еще Аристотель упоминал его прир. сернистые соединения. Неизвестно, кто первый получил элементарный М., обычно это достижение приписывают Альберту Великому ок. 1250. Хим. элементом М. признан А. Лавуазье в 1789.

Лит.: Рцхиладзе В. Г., Мышьяк, М., 1969; Немодрук А. А., Аналитическая химия мышьяка, М., 1976; Вывод и обезвреживание мышьяка в технологических процессах, М., 1977; Гуревич Ю. Д., Гвоздев Н. В., Переработка мышьяксодержащего сырья, М., 1983; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., System № 17, Arsen, Weinheim, 1952. *Л. А. Нисельсон.*

МЫШЬЯКА ГАЛОГЕНИДЫ. Пентафторид AsF_5 – бесцв. газ (см. табл.); ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким AsF_5: $\lg p$ (мм рт.ст.) = 7,845 − − 1093,7/T (193–220 К); раств. в воде и р-рах щелочей (с большим выделением тепла), в диэтиловом эфире, этаноле и бензоле. С сухим стеклом на холоду не реагирует, в присут. влаги легко его разъедает. Обугливает бумагу и сахар. При нагр. реагирует с Cu, Zn, Fe, особенно легко – с Pb и Hg. Взаимод. при нагр. с фторидами щелочных металлов с образованием р-римых в воде гексафторарсенатов(V) $M[AsF_6]$; из р-ров выделен также $K_2[AsF_7] \cdot H_2O$. С фторидами Cu, Zn, Fe и др. образует соед. $M[AsF_7]$. Получают

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА

Показатель	AsF_5	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3
Т.пл., °С	– 78,9	– 5,94	– 16	31	141
Т.кип., °С	– 52,8	57,8	130	221	371
Плотн., г/см³	7,71 · 10⁻³	3,01	2,17	3,54	4,39
C_p^0, Дж/(моль·К)	–	126,4	133,5	–	105,8
$\Delta H^0_{ва}$, кДж/моль	11,5	10,4	10,1	11,8	21,8
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	–	33,5	38,1	41,8	56,5
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 1236,7	– 957	– 315,5	– 199	– 64,8
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	309	181,2	212,5	161	213

AsF_5 фторированием As. Используют как катализатор полимеризации, а также для синтеза $Li[AsF_6]$ (компонент электролитов источников тока).

Пентахлорид $AsCl_5$; т.пл. – 40 °С, очень нестоек, даже при – 50 °С разлагается за неск. мин; получается при УФ облучении р-ра $AsCl_3$ в жидком Cl_2. Описаны нек-рые хлорпроизводные As(V). Оксихлорид $AsOCl_3$, образующийся при действии O_3 на $AsCl_3$ при низких т-рах, также малоустойчив, но продукт его разложения $As_2O_3Cl_4$ устойчив до 150 °С. Получены нек-рые двойные хлориды As(V), напр. $SbAsCl_{10}$ и $GaAsCl_8$, содержащие катион $[AsCl_4]^+$ тетраэдрич. строения.

Все тригалогениды As в парах мономерны. Их молекулы имеют строение тригон. пирамиды с атомом As в вершине. При их окислении (или взаимод. с As_2O_3) образуются малоустойчивые оксигалогениды AsOX. Гидратированные оксигалогениды получают при неполном гидролизе тригалогенидов As.

Трифторид AsF_3 – бесцв., подвижная, дымящая на воздухе жидкость; ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким AsF_3: $\lg p$ (мм рт.ст.) = 61,38 – 4150/T – 18,26 $\lg T$; раств. в воде (с разл.), этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. При нагр. реагирует с обычным и кварцевым стеклами. Присоединяет бром и иод, NH_3. Энергично реагирует на холоду с хлоридами Si, P, S. С фторидами щелочных металлов образует фторарсенаты(III) $M[AsF_4]$, с SbF_3 – соед. $[AsF_2]^+[SbF_4]^-$. Получают AsF_3 действием H_2SO_4 на смесь As_2O_3 с CaF_2, нагреванием As_2O_3 с KHF_2. Применяют как катализатор полимеризации.

При действии Cl_2 на AsF_3 образуется димерный дихлоротрифторид As, имеющий строение $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$; т.пл. 160 °С (с разл.). При его нагревании в вакууме получают мономерный $AsCl_2F_3$ с т.пл. – 75 °С, а также др. малоустойчивые хлорофториды As(V).

Трихлорид $AsCl_3$ – бесцв. маслянистая жидкость, дымящая на воздухе, при застывании образует кристаллы с перламутровым блеском; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт.ст.) = 7,953 – 2043/T (323–373 К); раств. в воде (53% по массе), в разб. р-рах гидролизуется с образованием мышьяковистой к-ты; раств. в соляной к-те, с ростом концентрации HCl р-римость $AsCl_3$ уменьшается (р-римость в 11 М HCl 200 г/л), падает также и степень гидролиза. Трихлорид отгоняется из солянокислого р-ра. При пропускании Cl_2, а также добавлении др. окислителей в р-р $AsCl_3$ в соляной к-те As(III) окисляется до As(V).

С большинством орг. р-рителей $AsCl_3$ смешивается во всех отношениях с образованием продуктов присоединения. Хорошо растворяет S, P, хлориды мн. металлов. С хлоридами одновалентных металлов образует хлорарсенаты(III) $M[AsCl_4]$, с хлоридами Rb и Cs – $M_3[As_2Cl_9]$, с NH_3 – $AsCl_3 \cdot 4NH_3$. Пары $AsCl_3$ восстанавливаются H_2 до As. Трихлорид восстанавливается также щелочными металлами, Mg, Zn, Al при нагр., реагирует с Cu, Ni, Sn, Pb и др. металлами.

Получают $AsCl_3$ действием Cl_2 на As или газообразного HCl на As_2O_3 при 180–200 °С, в пром-сти – хлорированием As_2O_3 в расплаве S. Очищают ректификацией, адсорбцией, экстракцией, термич. обработкой и т.д. Используют для получения As высокой чистоты, полупроводниковых соед. As, в произ-ве мед. препаратов, для получения др. соед. As.

Очень токсичен, обладает сильным кожно-нарывным действием; $ЛД_{50}$ 2,5 мг/л (белые мыши, 10 мин), 0,1 мг/л (кошки, 60 мин), ПДК 0,2 мг/л (< 1 мин).

Бромид $AsBr_3$ – бесцв. кристаллы ромбич. сингонии (a = 1,051 нм, b = 1,207 нм, c = 0,431 нм, z = 4, пространств. группа $P2_12_12_1$). Гигроскопичен, расплывается на воздухе. Раств. в воде (с разл.), диэтиловом эфире, бензоле, CS_2. Получают взаимод. Br_2 с As, Br_2 со смесью As_2O_3 и S.

Триодид AsI_3 – оранжево-красные или рубиново-красные кристаллы гексагон. сингонии (a = 0,721 нм, c = = 0,2145 нм, z = 6, пространств. группа $R\bar{3}$). В расплавленном состоянии коричнево-красный; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт.ст.) = 30,148 – – 4897/T + 7,0 $\lg T$; при хранении на воздухе постепенно окисляется; раств. в воде (с разл.), этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ксилоле, CS_2. С иодидами K, Rb и Cs образует иодарсенаты(III) $M_3[As_2I_9]$. Получают действием р-ра I_2 в диэтиловом эфире или CS_2 на As, осаждением KI из солянокислого р-ра $AsCl_3$. Используют для синтеза полупроводниковых соед. As.

Дииодид (тетраиодид димышьяка) As_2I_4 – красные кристаллы; т.пл. 137 °С, т.кип. ~ 375 °С, уже при ~ 230 °С начинает разлагаться на AsI_3 и As; на воздухе быстро окисляется, при действии воды диспропорционирует с выделением As; раств. в CS_2, бензоле с частичным диспропорционированием; получают сплавлением AsI_3 с As в инертной атмосфере или синтезом из элементов в р-ре октагидрофенантрена.

При сплавлении тригалогенидов с халькогенидами As получают халькогенгалогениды в оси. типа AsЭX. Это красно-коричневые или черные в-ва, в большинстве легко образующие стекла. При переходе от хлора к иоду т-ра плавления AsЭX повышается. Они устойчивы на воздухе. Используют AsЭX как компоненты халькогенидных стекол и стеклообразных полупроводников. *П. И. Федоров.*

МЫШЬЯКА ГИДРИД (арсин, мышьяковистый водород) AsH_3, газ без цвета и запаха (но часто имеет чесночный запах, обусловленный продуктами частичного окисления М.г.). Молекула пирамидальная с атомом As в вершине; углы HAsH 92,08°, длина связи AsH 0,1511 нм. Т.пл. – 117 °С, т.кип. – 62,5 °С; плотн. газа 3,5 г/л, жидкого – 1,766 г/см³ при – 111,8 °С и 1,64 г/см³ при – 64,3 °С; C_p^0 38,7 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{ва}$ 1,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 16,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 66,4 кДж/моль; S^0_{298} 223,0 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости: давления пара (мм рт.ст.) над твердым в-вом $\lg p = 6265{,}9\,T^{-1} - 260{,}99 + + 98{,}51 \lg T + 39{,}6 \cdot 10^{-3} T$ (141,6–159,8 К), над жидкостью $\lg p = 6640{,}56\,T^{-1} - 388{,}57 + 171{,}53 \lg T - 183{,}39 \cdot 10^{-3} T$ (166,5– – 210,7 К), вязкости $\eta = 0{,}4984 \cdot 10^{-7} T^{1{,}015}$ Па·с (213–273 К). Р-римость при 25 °С (см³/см³): в воде – 0,28, ацетоне – 9,3, хлороформе – 10,9, нитробензоле – 11,72, вазелиновом масле – 22,7.

М.г. медленно разлагается на элементы уже при комнатной т-ре, быстро и нацело – ок. 500 °С. Термич. разложение М.г. с осаждением As на горячей пов-сти в виде зеркала используют для обнаружения As даже в очень малых кол-вах (проба Марша). При обычной т-ре М.г. не окисляется O_2. С хлором взаимод. с воспламенением уже при – 196 °С, с Br_2 и I_2 – при комнатной т-ре с образованием соответствующих галогенидов As. С серой дает H_2S и As. С сухим HCl и разб. соляной к-той не реагирует, с конц. соляной к-той дает $AsCl_3$ и H_2, с конц. H_2SO_4 – As и высшие арсины. Окислители в водных р-рах окисляют М.г. до As_2O_3, в р-рах солей Ni и Co образуются арсениды этих металлов. При нагр. нек-рых металлов с М.г. получают арсениды. Щелочные металлы в аммиачном р-ре образуют с М.г. металларсины, напр. $NaAsH_2$ и Na_2AsH. Выделены также аммиакаты, напр. $NaAsH_2 \cdot 2NH_3$ и $LiAsH_2 \cdot 4NH_3$. Металларсины с CH_3Cl дают моно- и диметиларсины.

Получают AsH_3 кислым гидролизом арсенидов Mg, Zn и др., восстановлением соед. As водородом, взаимод. галогенидов As или др. соед. As с $Li[AlH_4]$, $Na[BH_4]$ или др. гидридами, напр.:

$$AsCl_3 + Li[AlH_4] + HCl \xrightarrow{эфир} AsH_3 + LiCl + AlCl_3$$

$$NaAsO_2 + Na[BH_4] + HCl \rightarrow AsH_3 + NaBO_2 + NaCl + H_2$$

Применяют AsH_3 для легирования полупроводниковых материалов мышьяком, для получения As высокой чистоты.

Токсичен; ПДК 0,0003 мг/л. Отравление возможно при травлении к-тами металлов, содержащих даже малую примесь As. М.г. легко воспламеняется.

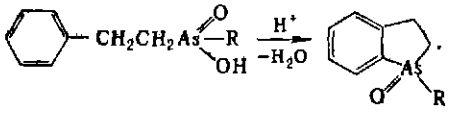
Известны неустойчивые высшие арсины: диарсин As_2H_4, разлагается уже при −100 °С, образуется при взаимод. $AsCl_3$ с $Li[AlH_4]$; триарсин As_3H_5. Предполагают существование твердых гидридов AsH_x ($0,5 < x < 1$). При действии тихого электрич. разряда на смесь AsH_3 с SiH_4 или GeH_4 получают гидриды составов $SiAsH_5$, $SiAsH_7$ или $GeAsH_5$. Об алкил- и ариларсинах см. в ст. *Мышьякорганические соединения*.

А. И. Горбунов, П. А. Стадниченко.

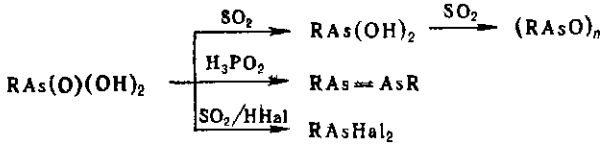
МЫШЬЯКА́ КИСЛО́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ. Различают производные As(V) и As(III); координац. числа соотв. 4 и 3. К первым относятся органоарсоновые и органоарсиновые к-ты общих ф-л соотв. $RAs(X)(XH)_2$ и $R_2As(X)XH$, где R – орг. радикал (обязательно связь As—C), X = O, S. Кислородсодержащие к-ты As(V) – кристаллич. в-ва, многие из них плавятся без разложения, напр. для $CH_3As(O)(OH)_2$ т.пл. 161 °С, для $C_6H_5As(O)(OH)_2$ 163 °С, для $(CH_3)_2As(O)OH$ 195 °С; хорошо раств. в воде, этаноле, плохо – во мн. неполярных орг. р-рителях; pK_1 двух- и pK одноосновных к-т обычно 3–4, pK_2 8–9. Тиокислоты менее устойчивы (напр., органотритиоарсоновые к-ты разлагаются при обычных условиях, выделены лишь их соли) и потому мало изучены.

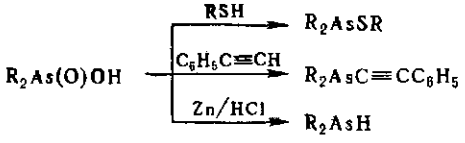
При нагр. арсоновые и арсиновые к-ты отщепляют H_2O (или H_2S) и образуют ангидриды; при длит. нагревании происходит разрыв связи As—C. В р-циях с основаниями образуют соли, с ионами металлов (U, Th, РЗЭ) – окрашенные комплексы (эту р-цию используют в аналит. химии). При нагр. с минер. к-тами или при действии галогенов связь As—C обычно расщепляется. Кислородсодержащие к-ты As(V) этерифицируют спирты и гликоли, при действии PCl_5 или $SOCl_2$ образуют хлорангидриды, при обработке триорганогалогенсиланами – эфиры $R_nAs(O)(OSiR_3)_{3-n}$ ($n = 1,2$).

К-ты с ароматич. заместителями в присут. минер. к-т могут циклизоваться, напр.:



Арсоновые и арсиновые к-ты легко восстанавливаются до производных As(III), напр.:



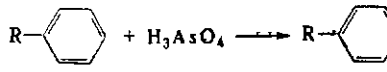


Мн. к-ты As(V) и их соли ядовиты для теплокровных, напр. для Na-соли 4-(ацетамино)фениларсоновой к-ты $ЛД_{50}$ 550 мг/кг (крысы, внутривенно), они обладают также сильным противомикробным действием.

Орг. к-ты As(V) получают: действием алкилгалогенидов на соли к-т As(III) [т. наз. р-ция Мейера (1)]; взаимод. ариддиазосоед. с солями к-т As(III) [*Барта реакция* (2)]; нагреванием аренов с мышьяковой к-той H_3AsO_4 [р-ция Бешана (3)]; окислением производных As(III), используя в качестве окислителей H_2O_2, HgO_2, хлорамин Т и др. (4):

$$RHal + Na_3AsO_3 \longrightarrow RAsO(ONa)_2 \quad (1)$$

$$ArN_2Cl + Na_3AsO_3 \longrightarrow ArAsO(ONa)_2 \quad (2)$$

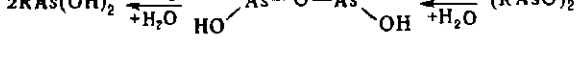


$$R_nAsX_{3-n} \longrightarrow R_nAsO(OH)_{3-n} \quad (4)$$

X=H, Hal, OH; $n=1,2$

Последнюю р-цию часто используют в лаб. практике.

К М.к.о., содержащим As(III), относятся органоарсонистые и органоарсинистые к-ты общих ф-л соотв. $RAs(XH)_2$ и $R_2As(XH)$, где R – орг. радикал, X = O, S. Эти к-ты менее устойчивы и менее изучены, чем арсоновые и арсиновые к-ты. Алкиларсонистые и органодитиоарсонистые к-ты в своб. состоянии не выделены, известны только их соли, эфиры и ангидриды. Кислородсодержащие к-ты As(III) обычно кристаллич. в-ва [напр., для *м*-$NO_2C_6H_4As(OH)_2$ т.пл. 147–151 °С, для (*о*-$CH_3C_6H_4)_2AsOH$ 140–141 °С]; нек-рые тиоарсинистые к-ты – перегоняющиеся в вакууме жидкости [напр., для $C_6H_4(C_2H_5)AsSH$ т.кип. 86–90 °С/10 мм рт.ст.]. М.к.о. As(III) раств. в воде, этаноле и др. орг. р-рителях; кислые св-ва слабее, чем у к-т As(V). При нагр., как правило, отщепляют H_2O (или H_2S) и образуют олигомерные ангидриды (устойчивость к нагреванию возрастает с увеличением электроноакцепторной способности R). При сильном нагревании R_2AsOH образуются арсины R_3As и As_2O_3. Считают, что в воде неустойчивые алкиларсонистые к-ты находятся в равновесии с их ангидридами:



М.к.о. As(III) и их ангидриды этерифицируют спирты, при действии галогенидов фосфора образуют галогенангидриды, с ангидридами карбоновых к-т – смешанные ангидриды, при действии восстановителей – арсины и диарсины.

Получают к-ты As(III) и их ангидриды восстановлением соответствующих к-т As(V), а также действием H_2O или H_2S на галогенарсины. Диорганотиоарсинистые к-ты удобно получать действием RCOOH на тиооксиды третичных арсинов, напр.:

$$(Alk)_2(Ar)As{=}S \xrightarrow[-RCOOAlk]{RCOOH} (Alk)(Ar)AsSH$$

М.к.о. используют как реагенты в аналит. химии (напр., *арсеназо, торон*) и лек. ср-ва (напр., осарсол – 3-ацетамино-4-гидроксифениларсоновая к-та).

К-ты As(III) и их производные – сильные яды.

Лит. см. при ст. *Мышьякорганические соединения*

Г. И. Дрозд.

МЫШЬЯКА́ ОКСИ́ДЫ. Устойчивые формы М.о. в газовой фазе – сесквиоксид (мышьяковистый ангидрид) As_2O_3 и его димер As_4O_6. До 300 °С осн. форма в газовой фазе – димер, выше этой т-ры он заметно диссоциирован, а при т-рах выше 1800 °С газообразный оксид состоит практически из мономерных молекул As_2O_3. Т.кип. 461 °С; термодинамич. св-ва М.о. приведены в табл. 1.

Табл. 1 - ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЫШЬЯКА

Соединение	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	C^0_p, Дж/(моль·К)
AsO (г)	– 57,45	230,17	32,34
As_4O_6 (г)	– 1230,13	–	–
Арсенолит (к)	– 1334,73	233,47	203,77
Клаудетит (к)	– 1331,59	245,19	221,76
As_2O_4 (к)	– 799,58	–	–
As_2O_5 (к)	– 926,44	105,44	116,53

Примечание: г – газ, к – кристалл.

Газообразная смесь As_4O_6 и As_2O_3 образуется при горении As в кислороде, при окислит. обжиге сульфидных минералов As, напр. арсенопирита, руд цветных металлов и полиметаллич. руд.

При конденсации пара $As_2O_3(As_4O_6)$ выше 310 °С образуется стекловидная форма As_2O_3; плотн. 3,74 г/см³; р-римость 1,82 г в 100 г воды при 25 °С. При конденсации пара ниже 310 °С образуется бесцв. поликристаллич. кубич. модификация (a = 1,1075 нм, z = 8, пространств. группа $Fd3m$); т.пл. 278 °С; плотн. 3,87 г/см³; р-римость 2,05 г в 100 г воды при 25 °С; в природе – минерал арсенолит (см. также табл. 2). Арсенолит устойчив ниже – 13 °С, ок. 221–223 °С очень медленно начинает превращаться в моноклинную модификацию (a = 0,5339 нм, b = 1,2984 пм, c = 0,45405 нм, β = = 94,27°, z = 4, пространств. группа $P2_1/n$); т.пл. 314 °С; плотн. 4,15 г/см³; р-римость 2,1 г в 100 г воды при 25 °С; в природе – минерал клаудетит. Все формы As_2O_3 хорошо раств. в к-тах и щелочах.

Табл. 2 - ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $As_4O_6(As_2O_3)$

Тип фазового перехода	$p_{As_4O_6}$, МПа	t, °С	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
Арсенолит				
к → ж	$4{,}75\cdot10^{-3}$	278	48,54	88,28
к → г			104,60	189,96
ж → г			56,10	101,67
Клаудетит				
к → ж	$9{,}9\cdot10^{-3}$	314	45,19	76,99
к → г			101,26	172,38
ж → г			56,06	95,40
ж → г	0,1	461	56,06	76,57

Примечание: г – газ, ж – жидкость, к – кристалл.

Оксид As(V) (мышьяковый ангидрид) As_2O_5 – бесцв. кристаллы ромбич. сингонии (a = 0,8454 нм, b = 0,8645 нм, c = 0,4629 нм, z = 4, пространств. группа $P2_12_12_1$); плотн. 4,1 г/см³; р-римость 65,8 г в 100 г воды при 25 °С. При нагр. As_2O_5 диссоциирует на As_4O_6 (газ) и O_2; при 730 °С суммарное давление диссоциации 0,1 МПа. Получают As_2O_5 обезвоживанием конц. р-ров H_3AsO_4 с послед. прокаливанием образующихся гидратов; вначале кристаллизуется тетрагидрат $As_2O_5\cdot4H_2O$ ($\Delta H^0_{обр}$ – 2115,48 кДж/моль), при послед. обезвоживании – соед. состава $3As_2O_5\cdot5H_2O$ ($\Delta H^0_{обр}$ – 4279,08 кДж/моль), выше 120 °С – безводный As_2O_5. Известен оксид As_2O_4, получаемый спеканием As_2O_3 и As_2O_5 при 280 °С в присут. паров воды; бесцв. кристаллы ромбич. сингонии (a = 0,8566 нм, b = 0,7271 нм, c = 0,5236 нм, z = 4, пространств. группа $Pnam$); выше 500 °С диспропорционирует на As_2O_3 и As_2O_5. Известен также газообразный монооксид AsO, образующийся при электрич. разряде в парах триоксида As при пониженном давлении.

При растворении в воде As_2O_3 образует существующие только в р-ре ортомышьяковистую H_3AsO_3, или As(OH)$_3$, и метамышьяковистую $HAsO_2$, или AsO(OH), к-ты; обладают амфотерными, преим. кислыми, св-вами. Для H_3AsO_3: $\Delta H^0_{обр}$ для бесконечно разб. р-ра – 747,36 кДж/моль; при 25 °С $K_1 = 7{,}9\cdot10^{-9}$, $K_2 = 7{,}9\cdot10^{-13}$, $K_3 = 4{,}0\cdot10^{-14}$.

При растворении As_2O_5 в воде образуется ортомышьяковая к-та H_3AsO_4; $\Delta H^0_{обр}$ для бесконечно разб. водного р-ра – 909,29 кДж/моль; $K_1 = 6{,}3\cdot10^{-3}$, $K_2 = 1{,}0\cdot10^{-7}$, $K_3 = 3{,}2\cdot10^{-12}$; получают обычно окислением As или As_2O_3 конц. HNO_3. Предполагается существование пиромышьяковистой к-ты $H_4As_2O_5$. Соли кислородсодержащих к-т As наз. арсенатами.

Сесквиоксид As_2O_3 – исходное в-во для получения As и его соед.; его используют как консервирующее ср-во при выделке мехов и кож, в произ-ве оптич. стекол, как инсектицид, в аналит. химии для приготовления эталонных р-ров мышьяка, как некротизирующее лек. ср-во. Оксид As_2O_5 применяют как гербицид, антисептик для пропитки древесины. Оксиды As входят в состав образующихся на пов-сти полупроводниковых соед. $A^{III}B^{V}$ (GaAs, InAs и др.) тонких оксидных пленок, определяющих электрофиз. параметры интегральных устройств на основе этих полупроводников.

М.о. токсичны; ПДК 0,3 мг/м³, доза As_2O_3 менее 0,1 г при попадании в желудок смертельна для человека. *В. И. Белый.*

МЫШЬЯКА́ ХАЛЬКОГЕНИ́ДЫ. В системе As–S известны сульфиды As_2S_5, As_2S_3 (в природе – минерал аурипигмент), As_4S_4 (минерал реальгар) и As_4S_3 (минерал диморфит); в системе As–Se – селениды As_2Se_3 и As_4Se_4; в системе As–Te известен один теллурид – As_2Te_3. Структура и св-ва М.х. приведены в табл. 1 и 2. Ур-ние температурной зависимости давления пара над жидкими и твердыми М.х. приведены в табл. 3.

М.х. устойчивы на воздухе, не раств. в воде, хорошо раств. в р-рах щелочей, при нагр. – в HNO_3. Обладают полупроводниковыми св-вами, прозрачны в ИК области спектра.

Сесквисульфид As_2S_3 начинает испаряться ок. 310 °С; раств. в жидком NH_3, в р-рах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов с образованием соотв. дитиоарсенитов $MAsS_2$ и тиоарсенатов M_3AsS_4. Сгорает на воздухе, давая As_2O_3 и SO_2; окисляется HNO_3. Моносульфид AsS существует в виде тетрамера As_4S_4, в парах начинает диссоциировать при ~ 800 °С, при ~ 1000 °С димерен (As_2S_2); раств. в р-рах сульфидов щелочных металлов.

В системах As–S и As–Se наблюдаются обширные области стеклообразования в интервалах концентраций соотв. 5,4–45 ат.% As и 0–60 ат.% As. В системе As–Te стеклообразующая способность значительно меньше и границы области стеклообразования зависят от скорости охлаждения расплава. Стекла М.х. получают сплавлением мышьяка с халькогеном в вакуумированных кварцевых ампулах при 650–750 °С с принудит. гомогенизацией расплава (в случае системы As–Se – с большим содержанием As) и с послед. закалкой расплава в разл. средах (воздух, холодная вода, р-р соли) в случае системы As–Te. Стекла в системе As–S с малым содержанием As получают сплавлением As_2S_3 с S при 500 °С. Стекла окрашены в красный (As_2S_3), оранжевый (As_2S_5) и черный (селениды As) цвета. Моносульфид As_4S_4 стекол не образует.

Стеклообразные сульфиды As исключительно устойчивы к кристаллизации. Так, кристаллич. α-As_2S_3 получают термообработкой стекла при 280 °С (в течение ~ 10 сут), β-As_2S_3 – при 400–700 °С и 4–5 ГПа (т-ра перехода β → α 210 °С), γ-As_2S_3 – при 700–1000 °С и 4–5 ГПа.

As_2S_5 кристаллизуется при 300–600 °С и 4–5 ГПа; т.пл. 190 °С (инконгруэнтно). Кристаллич. α-As_4S_4 получают синтезом из элементов, при вакуумной перегонке он переходит в β-As_4S_4, а при 400–700 °С и 4–7 ГПа образуется еще одна модификация As_4S_4 (т-ра перехода β → α 250 °С).

Измельченный стеклообразный As_2Se_3 кристаллизуется интенсивно при 330 °С, превращаясь в α-форму, β-форма образуется при давлении 3–7 ГПа. Аналогично получают и кристаллич. α- и β-As_4Se_4. Теллурид в кристаллич. α-форме образуется при синтезе из элементов, β-As_2Te_3 – при 450 °С и 8–9 ГПа (т-ра перехода β → α 200–290 °С).

Табл. 1.–ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки				Пространств. группа	Число формульных единиц в ячейке	Цвет
		a, нм	*b*, нм	*c*, нм	угол β, град			
α-As_2S_3	Моноклинная	1,147	0,957	0,424	90,45	$P2_1/n$	4	Желтый
As_2S_3	Ромбическая	1,037	0,990	0,866	–	–	–	Желтый
α-As_4S_3	Ромбическая	0,912	0,799	1,010	–	*Pnma*	4	Оранжево-желтый
α-As_4S_4	Моноклинная	0,927	1,350	0,656	106,61	$P2_1/n$	4	Красно-коричневый
β-As_4S_4	Моноклинная	0,9957	0,9935	0,8889	102,48	$C2/c$	–	Красно-коричневый
α-As_2Se_3	Моноклинная	1,2053	0,9890	0,4277	90,47	$P2_1/n$	4	Коричневый
α-As_4Se_4	Моноклинная	1,000	1,386	0,669	113,2	$P2_1/n$	4	Темно-серый
α-As_2Te_3	Моноклинная	1,4440	0,405	0,992	97	$C2/m$	4	Темно-серый

Табл. 2.–СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА

Показатель	As_2S_3	As_4S_4	As_2Se_3	As_4Se_4	As_2Te_3
Т.пл., °С	310	321	370	295	385
Т.кип., °С	708	534	861	572	1027
Т.стекл., °С	180	–	180	170	110–115
Плотн., г/см³	3,48*	При 19 °С: 3,506 (α) 3,254 (β)	4,82	–	6,23 5,53*
C_p^0, Дж/(моль·К)	115,6	188,4	121,50	–	127,57
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	– 159,1	– 269,6	– 102	– 154,0	– 37,6
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	28,7	–	40,8	–	46,8
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	86,1	70,3	108,1	–	116,0
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	163,7	254,1	194,5	253,7	226,5
Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ	2,56*	–	1,7*	–	0,48
ρ, Ом·см	10^{18}*	–	10^{12} – 10^{13}*	–	4 $2\cdot10^{4}$*

* Для стекла. Для стеклообразного As_2S_3 температурный коэф. линейного расширения $\alpha = 23{,}9\cdot10^{-6}$ K^{-1}, ε 7,9, n_D^{20} 2,58. Для стеклообразного As_2Se_3 $\alpha = 21{,}6\cdot10^{-6}$ K^{-1}, ε 10,2, n_D^{20} 2,78, подвижность дырок $2\cdot10^{-6}$ $см^2/(В\cdot с)$.
** Для кристаллич. As_2Te_3 подвижность электронов 170 $см^2/(В\cdot с)$, дырок 80 $см^2/(В\cdot с)$.

Табл. 3.–ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИИ $\lg p$ (мм рт.ст.) $= -A/T + B$

Соединение	*A*	*B*	Интервал *t*-р, К	Осн. компоненты насыщ. пара
As_4S_4 (ж)	3670	7,13	573–773	As_4S_4
As_4S_4 (тв)	6238	11,337	432–548	As_4S_4
As_2Se_4 (ж)	4022	6,875	758–999	–
As_2Se_4 (тв)	7842	14,170	469–543	As_4Se_4
As_2S_3 (ж)	4307	7,253	729–966	–
As_2S_3 (тв)	8794	13,987	497–569	–
As_2Se_3 (ж)	5683	7,89	926–1132	–
As_2Se_3 (тв)	9092	13,417	541–626	As_2, As_2Se_3, AsSe, As_2Se_2, Se_6, As_4
As_2Te_3 (ж)	6070,4	7,5488	1052–1200	As_2, As_4, Te_2
As_2Te_3 (тв)	7590	10,51	493–713	As_2, As_4, Te_2

Примечание: ж – жидкость, тв – твердое.

Стекла М.х. – полупроводниковые материалы, используемые в электронике, оптике, бессеребряной фотографии, электрофотографии, запоминающих устройствах. М.х. применяют для изготовления волоконных световодов для ИК области спектра; реальгар также компонент пиротехн. смесей, добавка при литье дроби, его используют для удаления волос с кож; аурипигмент и реальгар – пигменты, применяемые для приготовления красок для живописи.

Лит.: Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, М., 1975; Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, М., 1979; Виноградова Г.З., Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах, М., 1984; Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, пер. с нем., М., 1986. *Г.З. Виноградова.*

МЫШЬЯКА́ ХЛОРИ́ДЫ, см. *Мышьяка галогениды.*

МЫШЬЯКОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь As—C. Иногда к М.с. относят все орг. соед., содержащие As, напр. эфиры мышьяковистой $(RO)_3As$ и мышьяковой $(RO)_3AsO$ к-т.

Известны производные As с координац. числами 2–6, последние могут совпадать с валентностью или отличаться от нее.

Наиб. многочисленная группа М.с. – производные As с координац. числом 3. К ней относятся органоарсины R_nAsH_{3-n} (n = 1,3), тетраорганодиарсины $R_2As—AsR_2$, цикличе. и линейные полиорганоарсины $(RAs)_n$, а также органоарсонистые и диорганоарсинистые к-ты и их производные R_nAsX_{3-n} (X = OH, SH, Hal, OR′, NR′$_2$ и др., n = 1,2) (см. *Мышьяка кислоты органические*).

Большинство М.с. этой группы – жидкости, полиорганоарсины и орг. к-ты As – твердые в-ва, CH_3AsH_2 и CF_3AsH_2 – газы; соед., как правило, раств. в орг. р-рителях, ограниченно раств. в воде; в отсутствие кислорода и влаги сравнительно устойчивы (низкой устойчивостью обладают органоарсениды Mg, B, Al, Ga, In). Нек-рые тетраорганодиарсины на воздухе воспламеняются.

Конфигурация молекул соед. трехкоординац. As – тригон. пирамида, напр. для $(CH_3)_3As$ длина связи C—As 0,1959 нм, угол CAsC 96°; для CH_3AsF_2 длины связей 0,192 нм (C—As), 0,174 нм (F—As), углы FAsF 96°, CAsF 95,5°. Значения μ сравнительно невысокие, напр. для $(CH_3)_3As$ $2{,}869\cdot10^{-30}$ Кл·м, для CH_3AsF_2 $9{,}606\cdot10^{-30}$ Кл·м (исключение составляет Ph_2AsCN, для к-рого μ $13{,}976\cdot10^{-30}$ Кл·м).

Спектры ИК и комбинац. рассеяния имеют характеристич. полосы ($см^{-1}$): ~ 200 (As—I), ~ 280 (As—Br), 260–420 (As—Cl), 590 ± 40 (As—C), 670 ± 20 (As—F), ~ 2100 (As—H). В масс-спектрах часто наблюдаются пики мол. ионов; характерны ион-диссоциативные процессы: разрыв связей As—C, миграция концевой части алкильного радикала (с отщеплением нейтральной частицы, напр. C_3H_6), атомов H или F к As.

Органоарсины и мн. производные орг. к-т As устойчивы к нагреванию, напр. пиролиз $(CH_3)_3As$ и $(CF_3)_3As$ происходит при 350–400 °С, диспропорционирование галогенангидридов орг. к-т As – при 250–300 °С.

Основные св-ва соед. трехкоординац. As выражены слабее, чем соответствующих производных P и N (напр., их соли с неорг. к-тами и аддукты с к-тами Льюиса неустойчивы); однако эти производные могут служить лигандами при комплексообразовании с солями переходных металлов. Соед. легко присоединяют O_2, S, Se, Hal_2, образуя соответствующие производные четырех- и пятикоординац. As, алкилируются алкилгалогенидами, напр.:

$$R_3As + K_2PtCl_4 \xrightarrow[-KCl]{} [R_3As]_2PtCl_2$$

$$R_3As \xrightarrow{[X]} R_3AsX \quad (X=O, S, Se)$$

$$R_3As \xrightarrow{R'Hal} [R_3AsR']^+Hal^-$$

$$(CF_3)_3As \xrightarrow{Cl_2} (CF_3)_3AsCl_2 \xrightarrow{\text{медленно}} (CF_3)_2AsCl_3 +$$

$$+ (CF_3)_2AsCl + CF_3Cl$$

Органоарсины $RAsH_2$ и R_2AsH проявляют св-ва слабых к-т, с металлами (Li, Na, K, Ca) или их алкильными производными образуют органоарсениды.

В соед. трехкоординац. As связь As—X (X = Hal, OR, $OAsR_2$, NR_2) легко расщепляется при действии нуклеофилов, связь As—H – в электроф. и радикальных р-циях, напр.:

$$R_2AsNR_2 \xrightarrow{R'XH} R_2AsXR' \qquad (X=O, S, Se, NR'')$$

$$(Ph_2As)_2O \xrightarrow{HSCH_2COOH} Ph_2AsSCH_2COOH$$

$$RAsH_2 \xrightarrow{Cl_2} RAsCl_2 + 2HCl$$

$$RAsH_2 \xrightarrow{R'SSR'} RAs(SR')_2 + HSR'$$

При действии нуклеофилов на перфторалкил- и хлорвиниларсины, а также при действии O_2 или H_2 при высоких т-рах на Alk_3As наблюдается разрыв связи As—C.

Органоарсины получают алкилированием соответствующих органоарсенидов или электроф. присоединением гидридов As к непредельным соед., подобное присоединение галогенидов As приводит к галогенорганоарсинам (см., напр., *Люизит*); R_3As м.б. получены р-цией галогенидов As с алкил- или перфторалкилгалогенидами в присут. Na, K, Hg; Ar_nAsHal_{3-n} – действием $AsHal_3$ на арены в присут. к-т Льюиса; R_nAsCl_{3-n} – взаимод. орг. производных Zn, Pb, Sn, Hg с $AsCl_3$, напр.:

$$AsCl_3 \xrightarrow{Pb(C_2H_5)_4} C_2H_5AsCl_2$$

$$AsCl_3 \xrightarrow{C_6H_5HgCl_2} (C_6H_5)_2AsCl$$

Прямое действие на As или его сплавы алкилгалогенидов используют для синтеза органоарсинов ф-лы $(R_F)_nAsI_{3-n}$ (R_F – перфторалкил, $n = 1–3$, скорость и направление процесса регулируют добавками I_2 или иодидов As). Амиды к-т As получают действием RMgHal на $Hal_nAs(NR_2)_{3-n}$ ($n = 1,2$).

Производные As с координац. числом 4. К ним относятся оксиды, тио- и селеноксиды третичных арсинов $R_3As{=}X$; алкилиденарсораны $R_3As{=}C\langle$; арсинимины $R_3As{=}NR'$; арсониевые соед. $[R_3AsX]^+Y^-$ (X = R, OH, OR, SR, NH_2; Y = Hal, OH, ClO_4, NO_3 и др.), а также органоарсоновые и диорганоарсиновые к-ты и их производные.

Большинство соед. четырехкоординац. As – твердые в-ва; раств. в полярных орг. р-рителях, ограниченно раств. в воде; при pH ≥ 8, как правило, разлагаются. Мн. соли органоарсоновых к-т хорошо раств. в воде; нерастворимость солей щел.-зем. металлов используют в аналит. химии.

Конфигурация молекул соед. четырехкоординац. As – тетраэдр, напр. для $(CH_3)_3AsO$ длины связей 0,1937 нм (C—As), 0,1631 нм (As=O), угол OAsC 112,6°; для $(CH_3)_3As{=}S$ 0,1940 нм (C—As), 0,2059 нм (As=S), угол SAsC 113,4°; для Ph_4As^+ 0,191 нм (C—As), угол CAsC 106–111°. Соед. с группировкой $R_3As{=}X$ (X = O, S, NR') высокополярны, напр. для $Ph_3As{=}O$ μ $18{,}34\cdot10^{-30}$ Кл·м, для $Ph_3As{=}S$ μ $11{,}67\cdot10^{-30}$ Кл·м.

Соед. четырехкоординац. As термически менее устойчивы, чем соед. трехкоординац. As, напр. $Alk_nAs(O)Hal_{3-n}$ отщепляют AlkHal уже при комнатной т-ре. Большинство соед. при 100–250 °C разлагаются или перегруппировываются с образованием, в частности, производных трехкоординац. As, напр.:

$$Alk_3As{=}O \xrightarrow{250\,^\circ C} Alk_2AsOAlk$$

$$AlkAs(O)(OR)_2 \xrightarrow[100\,^\circ C \text{ и } RI]{200\,^\circ C \text{ или}} (RO)_2(AlkO)As$$

Последняя р-ция известна под назв. «ретроарбузовская» перегруппировка (по направлению противоположна р-ции Арбузова фосфорорг. соед.).

Производные четырехкоординац. As проявляют основные св-ва: протонируются к-тами с образованием арсониевых соед.; образуют аддукты с к-тами Льюиса (напр., с BF_3 и S_2O_3) и солями мн. металлов; алкилируются алкилгалогенидами, напр.:

$$Ph_3As{=}NH \xrightarrow{HCl} [Ph_3AsNH_2]^+Cl^-$$

$$R_2As(O)OH \xrightarrow{HCl} [R_2As(OH)_2]^+Cl^-$$

$$Ph_3As{=}CH_2 \xrightarrow{BF_3^-} Ph_3\overset{+}{A}s{-}CH_2{-}BF_3^-$$

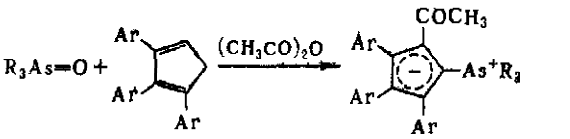
$$R_3As{=}X \xrightarrow{R'Hal} [R_3AsXR']^+Hal^-$$

(X = O, S)

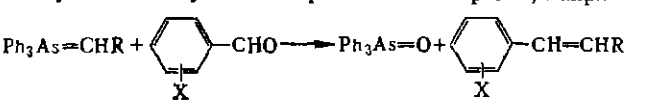
Под действием восстановителей (H_2, Ag, SO_2, H_3PO_2, Ph_3P и др.) превращаются в соед. трехкоординац. As. При действии электроф. реагентов М.с. типа $R_3As{=}X$ (X = O, S, NR, CR_2) легко модифицируются, напр.:

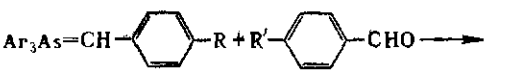
$$R_3As{=}O \xrightarrow{H_2S} R_3As{=}S$$

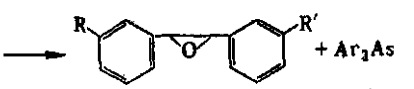
$$R_3As{=}O \xrightarrow{PhLi} R_3AsPh_2$$



Р-ции алкилиденарсоранов с карбонильными соед. используют для получения олефинов или оксираиов, напр.:







Для получения соед. четырехкоординац. As используют *Барта реакцию*, р-цию Бешана, а также т. наз. р-цию Мейера – взаимод. алкилгалогенидов с солями к-т As(III): $RHal + Na_3AsO_3 \rightarrow RAsO(ONa)_2$.

К производным As с координац. числом 5 относятся пентаорганоарсораны R_5As, нек-рые органоалкоксиарсораны, а также мн. квазиарсониевые соед. $(R_F)AsHal_{5-n}$ (R_F-перфторалкил) и R_nAsX_{5-n} (X = OCOR, OOR, SR; $n = 1–3$); соед. R_nAsHal_{5-n}, видимо, склонны к образованию ионных форм.

Соед. пятикоординац. As – кристаллич. в-ва, реже – жидкости; раств. во многих орг. р-рителях, разлагаются водой. Большинство соед. в отсутствие влаги устойчивы, при длит. нагревании обычно разлагаются с образованием соед. трехкоординац. As, напр.:

$$Ph_5As \xrightarrow{t} Ph_3As + \text{(бифенил)}$$

$$R_3As(CN)Br \xrightarrow{t} R_2AsCN + RBr$$

Для соед пятикоординац As характерны р-ции замещения, напр:

$$(CH_3)_5As \xrightarrow{HF} (CH_3)_4AsF$$

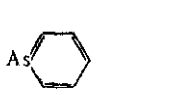
$$Ar_4AsR \underset{LiR}{\overset{LiR'}{\rightleftarrows}} Ar_4AsR'$$

$$R_nAsHal_{5-n} \xrightarrow{MX} R_nAsX_{5-n}$$

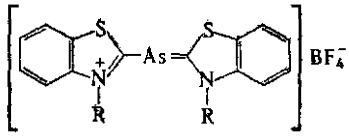
M = Ag, Na; X = Hal, NO_3, N_3, OR, OOR и др.

Получают их окислением производных трех- и четырехкоординац. As, пентаорганоарсораны получают р-цией квазиарсониевых соед. с LiR.

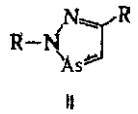
Производные As с координац. числом 2 сравнительно мало изучены. К ним относятся арсенин (ф-ла I) и его производные, 1,2,3-диазарсолы (II) и арсаметинцианины (III, IV):



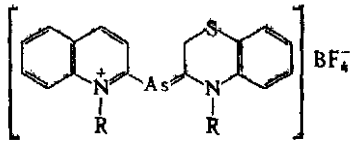
I



III



II

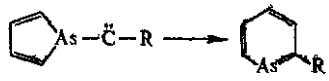


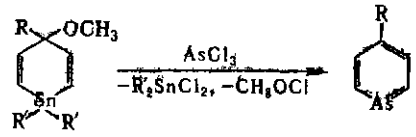
IV

Известные соед. этой группы – кристаллич. в-ва; раств. преим. в полярных орг. р-рителях; устойчивы при комнатной т-ре (за исключением нек-рых производных арсенина, склонных к олигомеризации), многие плавятся без разложения.

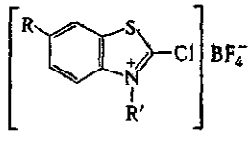
В арсенине атом As лежит в плоскости кольца, длины связей 0,185 нм (C—As), 0,139–0,140 нм (C—C), угол CAsC 97,3°.

Арсенин и его производные получают перегруппировкой карбенов или из оловоорг. соед.:

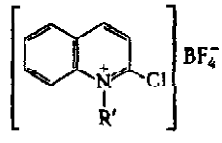




Диазарсолы получают циклоприсоединением $AsCl_3$ к гидразоналканам $RNHN{=}C(R)CH_3$; арсаметинцианины – взаимод. $[(CH_3)_3Si]_3As$ с тетрафторборатами 2-хлор-3-алкил(бензо-1,3-тиазолия) (V) или 1-алкилхинолиния (VI).



V



VI

Известны также производные As с координац. числом 6. К ним относятся арсенат-анионы AsX_6^- (X = OR, Ar). Соед. шестикоординац. As обладают большей устойчивостью, чем соответствующие соед. фосфора.

М.с. применяют в качестве лек. средств (напр., новарсенол, мнарсенол, минарсон, осарсол), в электронной промсти (напр., R_3As – для легирования эпитаксиальных слоев кремния), в качестве реагентов в аналит. химии. Иодиды $(R_F)_2AsI$ предложено использовать в качестве активных сред фотодиссоционных оптических квантовых генераторов.

Первые М.с. синтезированы Л. Кадe (1760). Наиб. интенсивно химия М.с. развивалась в нач. 20 в. в связи с обнаружением у ряда М.с. противомикробного, а также раздражающего и кожно-нарывного действия.

Лит. Фрейдлина Р. Х., Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка, М.–Л., 1945; Doak G., Freedman L., Organometallic compounds of arsenic, antimony and bismuth, N. Y., 1970; Organometallic compounds, 2 ed., v. 3 – Compounds of arsenic, antimony and bismuth, suppl. 1, ed. by M. Dub, B.–Hdlb. N. Y., 1972; Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 13, Tl 8, Stuttg., 1978, S. 17–441; Tzschach A., Heilnicke J., Arsénheterocyclen, Lpz., 1978.

Г. И. Дрозд

МЮОН, см. *Элементарные частицы.*

МЮОНИЙ, см. *Мезонная химия.*

МЯГЧИТЕЛИ, см. *Пластификаторы.*

Н

НАБУХА́НИЕ полимеров, увеличение объема (массы) полимерного тела в результате поглощения жидкости или ее пара при сохранении им св-ва нетекучести (т. е. форма образца обычно не изменяется). Характеризуется степенью набухания – отношением объема (массы) набухшего полимера к его исходному объему (массе); степень набухания увеличивается во времени, постепенно приближаясь к равновесному значению. Поглощение жидкости полимером ограничивается или конечным содержанием аморфной фазы в частично закристаллизованном полимере, или наличием поперечных хим. связей между макромолекулами (сшивками) в сетчатых полимерах. В первом случае степень набухания, как правило, невелика даже при относительно большом содержании аморфной фазы (Н. до 2–3-кратного объема), во втором – при малом числе поперечных хим. связей полимер может поглощать очень большое кол-во жидкости, иногда значительно (в десятки раз) превосходящее массу самого полимера. Предел Н. обусловлен при этом изменением энтропии из-за нарушения равновесной конформации отрезков цепи между узлами сетки при изменении объема полимера во время Н.

Давление, развивающееся в полимере при Н., может достигать в начальной стадии неск. сотен МПа.

Кинетика Н. определяется сродством жидкости к полимеру и скоростью диффузионных процессов. В пористых полимерах Н. ускоряется в результате капиллярного проникновения в них жидкости. В полимерах, сохраняющих внутр. напряжения, наблюдается временное превышение степени набухания над ее равновесным значением. Н. в жидкостях, неограниченно совместимых с полимером, приводит к его полному растворению и переходу в вязкотекучее состояние (см. *Растворы полимеров*).

На практике с Н. связаны переработка полимеров в контакте с жидкостями (парами), обработка пищ. продуктов, устойчивость формы и размеров полимерных изделий, эксплуатируемых, напр., в контакте с парами воды.

Лит.: Тагер А. А., Физикохимия полимеров, 3 изд., М., 1978; Панков С. П., Равновесие фаз в системе полимер – растворитель, М., 1981. *С. П. Панков.*

НАДБЕНЗО́ЙНАЯ КИСЛОТА́ (пероксибензойная к-та, пербензойная к-та) $C_6H_5C(O)O—OH$, мол. м. 138,13; бесцв. кристаллы; т.пл. 41–42 °С, т.кип. 97–100 °С/13–15 мм рт.ст., т.возг. 40 °С/4 мм рт.ст.; pK_a 7,78 (25 °С; H_2O); плохо раств. в воде, раств. в бензоле, хлороформе, диэтиловом эфире, диоксане, этиленгликоле, хорошо – в этаноле, этилацетате. Обладает высокой летучестью.

В бензольном р-ре распадается на $C_6H_5C(O)O^{\cdot}$ и $HO^{\cdot}$ (энергия активации 125 кДж/моль), в щелочном р-ре – на O_2, H_2O и $C_6H_5C(O)O^-$. Сильный окислитель. Эпоксидирует непредельные соед. (р-цию используют в препаративных целях и для определения двойных связей).

Способы получения: взаимод. бензоилхлорида с Na_2O_2; ацилирование H_2O_2 бензойной к-той (кат. – минер. кислота); автоокисление бензальдегида. Применяют Н.к. для синтеза несимметричных диацилпероксидов, окисления альдегидов, кетоинов, аминов, как бактерицидный агент.

Н.к. не чувствительна к удару, взрывается при быстром нагревании в стальном сосуде. Раздражает слизистые оболочки.

Лит.: Антоновский В. Л., Органические перекисные инициаторы, М., 1972, с. 341–61; Swern D., в кн.: Organic peroxides, v. 1, N.Y.–[a.o.], 1970, p. 313–474. *В. Л. Антоновский.*

НАДЁЖНОСТЬ химических производств, св-во этих объектов выполнять требуемые ф-ции, сохраняя во времени значения установленных эксплуатац. показателей (технол. параметры процессов, производительность, качество продукции, уд. расходы материальных ресурсов и др.). Любое нарушение этих ф-ций приводит к потенциальной возможности аварий и получению некондиционной продукции, что особенно опасно для крупнотоннажных произ-в.

Основные понятия. Н. как комплексное св-во объекта в зависимости от целей его функционирования и условий эксплуатации характеризуется определенной совокупностью понятий и св-в, главными из к-рых являются работоспособность, отказ, безотказность и ремонтопригодность.

Работоспособность – состояние объекта, при к-ром он может выполнять в данный момент времени заданные ф-ции, сохраняя значения осн. параметров в требуемых пределах. Напр., в работоспособном состоянии колонны синтеза в произ-ве карбамида достигается заданная степень превращения CO_2 (не ниже 0,67), обеспечиваются безопасные условия труда для обслуживающего персонала и уровень загрязнения окружающей среды не превышает установленных норм.

Отказ заключается в нарушении или утрате работоспособности объекта. Напр., при отказе хим. реактора качество продукта перестает отвечать требуемым нормам. Такой отказ м.б. вызван разными причинами: нарушениями температурного режима, отравлением катализатора, мех. повреждениями и т. д. Как правило, отказы аппаратуры требуют аварийного останова произ-ва с послед. выполнением определенного объема ремонтных работ. Одно из ср-в предупреждения отказов оборудования – профилактич. осмотры и ремонты.

Безотказность – св-во объекта непрерывно сохранять работоспособность в течение нек-рого времени или для наработки определенного кол-ва продукта.

Ремонтопригодность – св-во объекта, заключающееся в приспособленности к предупреждению и отысканию причин возникновения его отказов, а также в способности восстановления утраченной при этом работоспособности. Последняя обычно ограничена во времени, поэтому для нормальной эксплуатации хим. произ-в характерны плановые остановы с целью выполнения профилактич. и восстановит. ремонтных работ.

Нормальное функционирование хим. произ-в обеспечивается совокупностью научно-техн. и организац. мероприятий, направленных на достижение заданных показателей Н. при проектировании, сооружении и эксплуатации объектов.

Общая характеристика отказов. Конкретные физ.-хим., технол., мех. и др. изменения и повреждения, возникающие в объектах и окружающей среде после отказа, приводят к разл. последствиям. Особо тяжелые последствия отказов – аварии, сопровождающиеся взрывами, пожарами и выбросами вредных в-в. По причинам возникновения различают отказы проектно-конструкторские (доля в общем числе отказов 40–50%), производственно-изготовительные (30–40%) и эксплуатационно-технологические (15–25%).

Проектно-конструкторские отказы обусловлены несовершенством организации проектирования процессов и произ-в и конструирования оборудования, включая нарушения установленных правил и норм, а также ошибками разработчиков.

Производственно-изготовительные отказы обусловлены нарушениями или несовершенством технол. процессов изготовления, сборки, монтажа оборудования, а также низким качеством выполнения пусконаладочных работ.

Эксплуатационно-технологические отказы подразделяют на технол., мех., организационно-техн., а также отказы, обусловленные нарушениями в работе систем контроля и автоматики, ошибками обслуживающего персонала и воздействием окружающей среды.

Технол. отказы возникают из-за нарушений параметров технол. режимов, вызываемых неисправностью осн. оборудования, нарушениями регламента произ-ва (из-за отказа ср-в контроля и автоматики и ошибок персонала), изменениями состава и качества перерабатываемого сырья, а также из-за сопровождаемых процессы нежелат. явлений, напр. старения катализатора, образования отложений. Мех. отказы вызваны неисправностями аппаратов и машин, их деталей и узлов, обусловленными дефектами изготовления, загрязнениями и износом, а также нарушениями динамич. режимов работы и неравномерным распределением силовых нагрузок в оборудовании. Организационно-техн. отказы возникают из-за нарушений в подаче сырья, электроэнергии, теплоносителей и хладагентов, отсутствия места на складах или транспортных ср-в для отгрузки продукции и др.

Отказы, возникающие из-за нарушения в работе систем контроля и автоматики, обусловлены техн. неисправностями, несовершенством выбранной принципиальной схемы управления и техн. ср-в ее реализации, ошибками в алгоритмич. и программном обеспечении. Ошибки обслуживающего персонала м.б. причинами самых разл. отказов процессов и произ-в, включая аварии. Источники ошибок: недостаточный уровень профессиональных знаний и навыков, некачеств. оборудование рабочих мест операторов, усталость, нарушения технол. и трудовой дисциплины. Возможные также причины отказов – экстремальные прир. явления (землетрясения, грозы и т. д.), влияние к-рых необходимо учитывать при выборе мест стр-ва и проектировании хим. произ-в.

Обнаружение отказов. Для этого нужно определить признаки их проявления. Последние представляют собой любые сигналы, свидетельствующие об отклонениях от установленных режимных значений давлений, т-р, расходов и концентраций реагентов; о снижении выпуска и изменении качества продукции; о нарушениях в работе оборудования, напр. о постороннем шуме или стуке (гидравлич. и мех. удары, вибрация); о коррозии деталей и узлов и их разрушении, сопровождающихся утечками жидкостей либо газов из аппаратов и трубопроводов, и т. п. Совокупность разл. определяющих признаков составляет критерий обнаружения отказа объекта. Знание и правильный выбор критериев позволяет своевременно обнаружить любые отказы.

Отказы как случайные события классифицируют по изменению осн. параметров объектов до момента возникновения (внезапные и постепенные отказы); по причинно-следственным взаимосвязям между собой (первичные и вторичные отказы); по изменению вероятности появления (независимые и зависимые отказы); по возможности послед. использования объектов после возникновения (частичные и полные отказы) и др.

Внезапный отказ характеризуется мгновенным (напр., образование трещин в футеровке аппаратов, разрывы трубопроводов, пропуски в сварных швах), а постепенный отказ – медленным (напр., образование отложений на стенках теплообменников, старение катализатора, коррозия оборудования) изменением одного или неск. заданных параметров объекта.

Первичный отказ обусловлен любыми независимыми физ.-хим., технол., структурно- и организационно-техн. причинами, кроме воздействия др. отказов. Вторичный (результирующий) отказ возникает вследствие к.-л. первичного отказа. Так, вторичный технол. отказ конденсатора NH_3 в произ-ве карбамида обусловлен забиванием теплообменных трубок кристаллами карбонатов аммония, к-рые образуются в результате первичного отказа промывной колонны, проявляющегося в неполном поглощении CO_2 из-за нарушения режима орошения жидким аммиаком.

Частичный отказ хим. произ-ва характеризуется уменьшением его заданной мощности или снижением требуемого качества продукции, полный – прекращением ее выпуска. Для хим. произ-в наиб. типичны частичные отказы, напр. ухудшение качества помола сырья из-за частичного разрушения рабочих органов в мельницах.

Показатели (оценки) Н. произ-в м.б. размерными или безразмерными величинами и зависят от показателей Н. составляющих эти произ-ва хим.-технол. процессов. Для мат. определения показателей Н. рассматривают процесс возникновения отказов во времени – поток отказов, а также учитывают интервалы работоспособности и периоды восстановления работоспособности объекта между отказами.

Осн. показатели Н.: $p(t)$ – вероятность безотказной работы (определяет вероятность того, что за время t в системе не произойдет ни одного отказа); $Q(t)$ – вероятность отказа за время t; $\lambda(t)$ – интенсивность отказов (доля оборудования, выходящего из строя в единицу времени); $f(t)$ – плотность, или частота распределения, отказов во времени. Теоретич. соотношения между этими показателями приведены в таблице. С использованием этих показателей можно вычислять и др. важные характеристики Н., напр. средняя наработка на отказ (среднее время безотказной работы) определяется по ф-ле

$$T_{ср} = \int_0^\infty t f(t)\,dt = \int_0^\infty p(t)dt.$$

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ НАДЕЖНОСТИ

Показатель	$p(t)$	$Q(t)$	$\lambda(t)$	$f(t)$
$p(t)$	–	$1-p(t)$	$-dp/dt$	$-\frac{1}{p(t)}\frac{dp(t)}{dt}$
$Q(t)$	$1-Q(t)$	–	dQ/dt	$\frac{1}{1-Q(t)}\frac{dQ(t)}{dt}$
$\lambda(t)$	$\exp\{-\int_0^t \lambda(t)dt\}$	$1-\exp(-\int_0^t \lambda(t)dt)$	–	$\lambda(t)\exp(-\int_0^t \lambda(t)dt)$
$f(t)$	$\int_t^\infty f(t)dt$	$\int_0^t f(t)dt$	$f(t)/\int_t^\infty f(t)dt$	–

Математические модели, используемые для расчета и оптимизации показателей Н. процессов и произ-в, подразделяют на символические и топологические.

Символическая модель Н. – совокупность нек-рых функцион. соотношений, определяющих зависимость показателей Н. произ-ва в целом от показателей Н. отдельных аппаратов, параметров их эксплуатации и обслуживания. В соответствии с видом применяемых мат. операторов (ф-ций) выделяют символич. модели Н. разных классов: системы вероятностно-дифференц. и вероятностно-интегральных ур-ний; матричные, логико-вероятностные и логико-статистические. Два последних класса моделей наиб. широко используют для расчета показателей Н. процессов и произ-в.

Топологическая модель (граф) Н. – графич. отображение влияния показателей Н. отдельных единиц оборудования на работоспособность хим. произ-ва в целом. С помощью таких моделей можно определять показатели Н. произ-ва с учетом особенностей эксплуатации и техн. обслуживания аппаратуры. Среди топологич. моделей выделяют блок-схемы Н., деревья отказов, параметрич. и сигнальные графы и т. д. (см. также *Графов теория*).

Способы обеспечения и повышения Н. К этим способам относятся резервирование, техн. диагностика и техн. обслуживание.

Резервирование (структурное, временно́е, нагрузочное) реализуется созданием в объекте нек-рой избыточности, т. е. введением в его состав дополнит. устройств, узлов и связей по сравнению с минимально необходимым для выполнения заданных ф-ций. Напр., при структурном резервировании дублируется часть оборудования, и в случае отказа к.-л. узла его ф-ции начинает осуществлять резервный элемент. При временно́м резервировании на выполнение определенных операций предусматривается избыточное время, к-рое и

используется в случае необходимости для обеспечения объектом общей программы работы. Нагрузочное резервирование заранее предусматривает возможность функционирования объекта при повышенных нагрузках.

Техническая диагностика – совокупность мероприятий и техн. ср-в для получения и обработки информации о состоянии объекта с целью контроля его работоспособности, обнаружения и установления причин возникновения или мест появления отказов. Этот способ позволяет повысить работоспособность хим. произ-в в результате сокращения времени поиска отказавшего оборудования и времени устранения отказов.

Техническое обслуживание – совокупность организационно-техн. мероприятий по предупреждению и устранению последствий ускоренного износа и старения объектов, поддержанию их осн. техн. характеристик на заданном уровне; продлению межремонтных сроков эксплуатации хим.-технол. оборудования путем проведения его профилактич., текущего и капитального ремонтов.

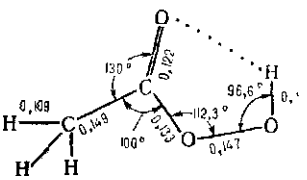
Для организации и практич. реализации работ по обеспечению и повышению Н. разных техн. объектов, включая хим.-технологические, в СССР создан межотраслевой научно-техн. комплекс «Надежность».

Лит.: Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств, М., 1987. *В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин.*

НАДКИСЛО́ТЫ, см. *Пероксидные соединения органические.*

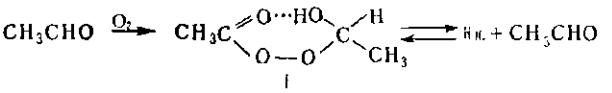
НАДСМО́ЛЬНАЯ ВОДА́, см. *Пирогенетическая вода.*

НАДУ́КСУСНАЯ КИСЛОТА́ (пероксиуксусная к-та, перуксусная к-та) $CH_3C(O)O—OH$, мол.м. 76,05; бесцв. жидкость с резким запахом; т.пл. −0,1 °С, т.кип. 110 °С, 35–36 °С/29 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,1037; n_D^{20} 1,3964; $\Delta H^0_{обр}$ −340 кДж/моль (25 °С), $\Delta H^0_{исп}$ 44,2 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости пара $\lg p$ (мм рт.ст.) = 8,911 − 3211/T; μ $7{,}9\cdot10^{-30}$ Кл·м; хорошо раств. в воде и орг. р-рителях; pK_a 8,2 (вода, 20 °С). Молекула плоская (длины связей в нм):



Н. к. разлагается в парах до O_2, CH_3COOH, CO_2, CH_3OH и др.; энергия диссоциации связи O—O 125–142 кДж/моль. Гидролизуется водными р-рами щелочей при комнатной т-ре (кат. – переходные металлы, Pt-чернь). Сильный окислитель: из р-ров иодидов на холоду выделяет I_2; окисляет карбонильные соед. до сложных эфиров; эпоксидирует олефины. Обладает сильным антимикробным, бактерицидным, фунгицидным и отбеливающим действием.

Получение Н.к.: 1) окислением ацетальдегида в паровой фазе при недостатке O_2 (30% от стехиометрического) с добавлением паров ацетона, этилацетата или др. р-рителя либо в жидкой фазе в среде неокисляющихся орг. р-рителей по схеме:



Промежут. аддукт I выделяют в виде бесцв. кристаллов (т.пл. 20 °С).

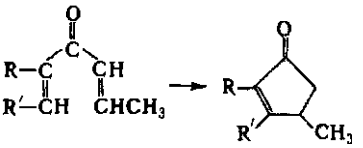
2) Кислотно-каталитич. конденсацией: $H_2O_2 + CH_3COOH \rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ Н.к. + H_2O. Из реакц. смесей Н.к. выделяют вакуумной перегонкой (давление не выше 30 мм рт.ст. во избежание взрыва) в присут. стабилизаторов, а также дробным вымораживанием.

Выпускают Н.к. в виде водных (концентрацией до 40%) и водно-уксусных р-ров, стабилизированных пирофосфатом, триполифосфатами, тетраметапирофосфатом Na или др. Применяют ее в произ-ве оксидов пропилена и др. олефинов, глицерина и капролактама, для отбеливания муки, целлюлозы (бумаги, текстиля), масел, крахмала и др.

Н.к. взрывается при мех. воздействии (даже в замороженном виде), при нагр. до 100 °С. Водные р-ры концентрацией не менее 50% взрывоопасны. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. $ЛД_{50}$ 1410 мг/кг (подкожно, кролики).

Лит.: Антоновский В. Л., Органические перекисные инициаторы, М., 1972, с. 341–61; Swern D., в кн.: Organic peroxides, v. 1, N.Y.–[a,o.], 1970, p. 313–474. *В. Л. Антоновский.*

НАЗА́РОВА РЕА́КЦИЯ, циклизация дивинилкетонов в замещенные циклопентеноны, напр.:



Р-цию осуществляют нагреванием (обычно при 50–100 °С) дивинилкетонов (их получают гидратацией дивинилацетиленовых углеводородов или др. способами) с H_3PO_4, H_2SO_4, HCl или др. к-той. Получение циклопентенонов с геминальными заместителями требует более жестких условий. Незамещенный циклопентенон этим методом получить нельзя. Выходы циклопентенонов достигают 70–80%.

Побочные продукты – 2-гидроксициклопентаноны, тетрагидро-2-пираноны и в-ва, образующиеся в результате миграции кратной связи в цикле.

Н.р. – стереоселективная конротаторная электроциклич. р-ция. Она м.б. использована для лаб. синтеза структурных аналогов прир. соед. с азуленовой, стероидной или терпеновой структурой.

Р-ция открыта И. Н. Назаровым в 1941.

Лит.: Назаров И. Н., «Успехи химии», 1951, т. 20, в. 1, с. 71–103; Елизарова А. Н., Химия циклопентенонов, М., 1966. *В. Б. Мочалин.*

НАИРИ́Т, см. *Хлоропреновые каучуки.*

НАЙЛО́Н, см. *Полиамидные волокна.*

НАНЕСЁННЫЕ КАТАЛИЗА́ТОРЫ, содержат активный компонент, нанесенный на дисперсное или пористое в-во – носитель. Использование Н.к. позволяет увеличить пов-сть работающего катализатора, экономит дорогостоящие в-ва (напр., Pt, Pd, Ag), предотвращает рекристаллизацию и спекание активного компонента при высоких т-рах, удлиняет срок работы катализатора, а в ряде случаев стабилизирует его в определенной хим. форме. Носитель должен обладать необходимыми хим. св-вами и адгезией, позволяющими удерживать на своей пов-сти активный компонент, обеспечивать доступ реагирующего в-ва к активным центрам катализатора, быть термически и химически устойчивым в условиях катализа и регенерации Н.к. Кол-во активного компонента в Н.к. обычно значительно меньше кол-ва носителя.

В качестве носителей применяют искусственные (активные угли, силикагель, Al_2O_3, алюмосиликат, MgO, ZrO_2) и (реже) естественные (прир. глины, пемза, диатомит, асбест) твердые тела с высоко развитой уд. пов-стью и пористостью. Однако в случае многостадийных р-ций, когда целевой продукт может подвергаться дальнейшим нежелат. превращениям, высокая пористость Н.к. оказывается невыгодной вследствие возможности перехода р-ции во внутридиффузионную область (см. *Катализ, Катализаторы*).

Носители, инертные для данного каталитич. процесса, вступая во взаимод. с активным компонентом, обычно сильно влияют на каталитич. св-ва Н.к. Нек-рые носители могут ускорять одну из стадий каталитич. процесса или вызывать др. р-цию, напр. на активных центрах платиновых Н.к. риформинга протекает дегидрирование, а на носителе (Al_2O_3) – изомеризация углеводородов. Примером стабилизации определенной валентной формы активной части Н.к. служат алюмохромовые катализаторы дегидрирования парафинов, где носитель γ-Al_2O_3 стабилизирует оксид

хрома в окислит. состоянии Cr^{3+}; в Н.к. полимеризации олефинов фирмы «Филлипс» оксид хрома на пов-сти алюмосиликата или SiO_2 стабилизирован в состоянии Cr^{5+}. В нек-рых случаях активный компонент катализатора может вступать во взаимод. с носителем, напр. в Н.к. синтеза углеводородов из CO и H_2 по Фишеру–Тропшу металлич. компонент (Co, Ni, Fe) вступает в хим. р-цию с носителем (ThO_2, ZrO_2, TiO_2), что сопровождается частичным восстановлением последнего и т.наз. обволакиванием металла носителем (*эффект «сильного взаимод. металл–носитель»*). Дисперсность металлич. Н.к. сильно зависит от вида применяемого носителя.

Наиб. распространенный способ получения Н.к.–пропитка носителя р-ром, содержащим активные компоненты катализатора, с послед. сушкой и прокаливанием. Для получения оксидных Н.к. обычно применяют соли, анионы к-рых разлагаются при нагр. (нитраты, карбопаты, формиаты и т. п.); для получения металлических необходимо восстановление катализатора, пропитанного ранее р-ром соли. Применяют также пропитку с осаждением на пов-сти носителя нерастворимых гидроксидов с послед. их разложением, нанесение на носитель суспензии активного в-ва, совместное прокаливание носителя и в-ва. Так, напр., прокаливанием смешанных формиатов Ni и Mg можно получить активный никелевый Н.к. гидрирования на носителе MgO. Ми. носители (SiO_2, активные угли) имеют небольшие поры размером 1–10 нм, к-рые м.б. закупорены в результате отложения на них кокса во время катализа, что затрудняет диффузию компонентов каталитич. р-ции к активным центрам. Поэтому часто получают бидисперсные Н.к., в к-рых спец. методами (напр., выжиганием добавленных орг. в-в) создают поры размером 100–1000 нм.

К наиб. распространенным пром. носителям относится силикагель, обладающий высокой уд. пов-стью и мех. прочностью. Он используется для получения пром. Н.к. окисления, полимеризации и др. Применяют в качестве носителя и др. формы SiO_2 – диатомит (кизельгур) и плавленый кварц. Активная форма оксида алюминия γ-Al_2O_3 с уд. пов-стью 120–150 $м^2/г$ используется в приготовлении *катализаторов процессов нефтепереработки*; др. его формы – θ- и α-Al_2O_3 – в тех случаях, когда необходим носитель с малой уд. пов-стью (0,5–1 $м^2/г$) и пористостью, обладающий высокой термостойкостью, напр. в катализаторах селективного окисления (см. *Катализаторы окисления*). Для той же цели применяют др. непористые носители – B_4C, муллит (плавленый алюмосиликат), фаянсовые носители и др. В Н.к. дожигания пром. выбросов осн. носители – термостойкие металлич. или кремнеземные волокна, в Н.к. дожигания автомобильных газов – спец. керамич. сотовые носители, на к-рые наносят Al_2O_3, а затем Pt или Pd.

Лит.: Научные основы производства катализаторов, под ред. Р. А. Буянова, Новосиб., 1982; Технология катализаторов, под ред. И. П. Мухленова, 3 изд., Л., 1989. *О. В. Крылов.*

НАПА́ЛМ [англ. napalm, от na(phthenic acid)–нафтеновая кислота и palm(itic acid)–пальмитиновая кислота], зажигательный состав, предназначенный для поражения живой силы и объектов. Вязкая, липкая легковоспламеняющаяся масса, состоящая из жидкого горючего (бензин, керосин, газойль и др.) с добавкой одного или нескольких орг. загустителей. Н. хорошо прилипает к поражаемым объектам (в т. ч. к вертик. пов-стям), горит медленнее бензина, что позволяет использовать его для создания очага пожара в легковозгораемых объектах (деревянные сооружения, склады горюче-смазочных масел, сухая растительность и т. п.).

Н., содержащий в качестве горючего 89–93% бензина, а в качестве загустителя 7–11% Al-солей нафтеновых, пальмитиновой и олеиновой к-т, имеет консистенцию от вязкой жидкости до состояния текучего студня; плотн. 7,5–9,0 $г/см^3$, $\Delta H_{сгор}$ ок. –41800 кДж/моль, т-ра горения 900–1200 °С, время горения массы Н. в 0,1–0,2 кг 5–10 мин.

Н. «В» – смесь бензина (25%) и бензола (25%), загущенная полистиролом (50%). В качестве загустителей используют

также изобутилметакрилат и орг. соли двух- и трехвалентных металлов.

Разновидности Н. – «пирогели», получаемые путем добавления к Н. порошкообразного Mg, угля, асфальта, неорг. окислителей, и «супернапалмы», представляющие собой Н. с добавками щелочных металлов, P или этилата Al. Т-ра горения «пирогелей» ок. 1600 °С, время горения массы в 0,1–0,5 кг 1–3 мин; «супернапалмы» самовоспламеняются при контакте с воздухом, а также на влажных и покрытых снегом поверхностях (их нельзя тушить водой).

Поджигают Н. с помощью *воспламенительных составов*; применяют для оснащения зажигат. авиабомб, огневых фугасов, ранцевых (иосимых) и механизированных (танковых) огнеметов, мин, ракет, ручных гранат. Впервые принят на вооружение в армии США в 1942.

Лит.: Шевчук М. К., Зажигательные средства и защита от них, М., 1961; Грабовей И. Д., Кадюк В. К., Зажигательное оружие и защита от него, М., 1983. *Н. А. Силин.*

НАПО́ЛНЕННЫЕ КАУЧУКИ́, содержат наполнители – нефтяные масла, техн. углерод (сажу), синтетич. смолы, пластики, лигнин, SiO_2, Al_2O_3 и др. Цель наполнения – облегчить переработку каучуков, повысить качество резиновых изделий и снизить их стоимость. Наполнители вводят после полимеризации в латекс или р-р каучука, а затем выделяют каучук вместе с распределенным в нем наполнителем. Среди Н.к. наиб. объем произ-ва приходится на каучуки, наполненные маслом, а также техн. углеродом. Их используют в произ-ве шин, РТИ и др. изделий.

Наполнители маслонаполненных каучуков (в кол-ве 15–100 мас.ч.; здесь и далее на 100 мас.ч. каучука) – гл. обр. ароматич., нафтеновые или парафиновые масла (см. *Нефтяные масла*). Выбор масла определяется его доступностью и совместимостью с каучуком, а также назначением последнего. С бутадиен-стирольными каучуками лучше совмещаются высокоароматич. масла, с изопреновыми, бутадиеновыми, этилен-пропиленовыми – нафтеновые и парафино-нафтеновые масла. Последние используют также для произ-ва светлоокрашенных каучуков. В латексы масла вводят в виде водной эмульсии. Поскольку с введением масла снижается вязкость каучука, для получения Н.к. обычной вязкости по Муни (30–60) используют исходные каучуки высокой мол. массы.

Маслонаполненные каучуки менее склонны к структурированию при высокотемпературной обработке, применение их позволяет сократить продолжительность смешения при получении резиновых смесей. Последние имеют хорошие технол. св-ва (шприцуемость, каландруемость, формуемость), а резины – более высокие физ.-мех. показатели (в т.ч. хорошее сцепление с влажным дорожным покрытием, высокую износостойкоеть, сопротивление растрескиванию и выкрашиванию), чем резины на основе иенаполненных каучуков, содержащие такое же кол-во масла, но введенное на стадии переработки. Нафтеновые маела уменьшают кристаллизацию высокорегулярных бутадиеновых и изопреновых каучуков при низких т-рах.

Каучуки, наполненные техн. углеродом, содержат 40–62,5 мас. ч. техн. углерода и 0–12,5 мас. ч. масла, применяемого для облегчения введения техн. углерода в каучук, каучуки, наполненные техн. углеродом и маслом, – 55–100 мас. ч. техн. углерода и 15–68 мас. ч. масла (т. наз. саженаполненные и сажемаслонаполненные каучуки соотв.). Выпускают Н.к., содержащие высокоактивный и полуактивный *углерод технический*, ароматич. или нафтеновые масла. При их произ-ве в латексе вводят водную суспензию, а в р-р каучука – водную или углеводородную суспензию техн. углерода (одновременно или после введения масла). Предпочтительны водные суспензии техн. углерода, получаемые в отсутствие диспергирующих агентов; для стабилизации углеводородных суспензий лучше применять р-ры каучука. Наиб. эффект дает тонкодисперсный высокоактивный техн. углерод, трудно диспергируемый в каучуках при смешении в сухом состоянии.

Резиновые смеси на основе таких Н.к. отличаются хорошим распределением техн. углерода, улучшенными технол.

св-вами, а резины – повышенной (на 5–30%) износостойкостью, улучшенными динамич. и усталостными св-вами.

Каучуки, наполненные пластиками (смолами), получают смешением соответствующих латексов; при этом достигается хорошее совмещение наполнителей с каучуками. Выпускают бутадиен-стирольные и бутадиен-нитрильные каучуки, наполненные соотв. высокостирольными смолами, напр. бутадиен-стирольным сополимером с содержанием стирола 85–87% (25–400 мас. ч.) и ПВХ (43–100 мас.ч.). Резины на основе таких Н.к. характеризуются высокими модулем упругости, твердостью, прочностью, сопротивлением раздиру, износостойкостью и хим. стойкостью. Наполнение высокостирольными смолами позволяет получать прочные цветные и светлоокрашенные кожеподобные резины с относительно малой плотностью, а наполнение ПВХ – самозатухающие и озоностойкие резины. Для улучшения низкотемпературных св-в резин из бутадиен-нитрильных каучуков в последние одновременно с пластиком м.б. введен диоктилфталат или др. пластификатор.

В качестве наполнителей для каучуков м.б. использованы также пластификаторы, напр.: диоктилфталат; феноло-, резорцино-, анилино-, мочевино- или меламино-формальд. смолы, вводимые в латекс в готовом виде или синтезируемые в нем; щелочной сульфатный лигнин; тонкодисперсная аморфная кремниевая к-та $SiO_2 \cdot nH_2O$ (одна или вместе с маслом). Известны этилен-пропиленовые и др. каучуки, наполненные кристаллич. полиэтиленом или полипропиленом в кол-ве 15–60% (см. также *Термоэластопласты*).

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 332–40. *Ф. Е. Купермак.*

НАПО́ЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕ́РЫ, гетерофазные композиц. материалы с непрерывной полимерной фазой (матрицей), в к-рой хаотически или в определенном порядке распределены твердые, жидкие или газообразные *наполнители*. Эти в-ва заполняют часть объема матрицы, сокращая тем самым расход дефицитного или дорогостоящего сырья, и (или) модифицируют композицию, придавая ей нужные качества, обусловленные назначением, особенностями технол. процессов произ-ва и переработки, а также условиями эксплуатации изделий. Н.п. – подавляющее большинство пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, полимерных компаундов, клеев и др. полимерных *композиционных материалов*.

В зависимости от типа полимерной матрицы различают наполненные реактопласты, термопласты и каучуки (о последних см. в ст. *Наполненные каучуки*). В зависимости от типа наполнителя Н.п. делят на дисперсно-наполненные пластики (наполнитель – дисперсные частицы разнообразной формы, в т.ч. измельченное волокно), *армированные пластики* (содержат упрочняющий наполнитель непрерывной волокнистой структуры), газонаполненные пластмассы, маслонаполненные каучуки; по природе наполнителя Н.п. подразделяют на *асбопластики* (наполнитель – асбест), *графитопласты* (графит), *древесные слоистые пластики* (древесный шпон), *стеклопластики* (стекловолокно), *углепластики* (углеродное волокно), *органопластики* (хим. волокна), *боропластики* (борное волокно) и др., а также на гибридные, или поливолокнистые, пластики (наполнитель – комбинация разл. волокон).

Св-ва Н.п. определяются св-вами полимерной матрицы и наполнителя, их соотношением, характером распределения наполнителя в матрице, природой взаимод. на границе раздела полимер – наполнитель. Улучшая к.-л. характеристику композиции, наполнитель может одновременно ухудшать др. ее св-ва. Напр., большинство видов техн. углерода повышает не только прочность, но и модуль упругости (жесткость) резин, а последнее во мн. случаях нежелательно. Поэтому в каждом конкретном случае при подборе типа, концентрации и способа поверхностной модификации наполнителя необходимо тщательно сбалансировать эффекты, обусловленные присутствием в составе Н.п. наполнителя (как и остальных компонентов).

Чаще всего для получения Н.п. применяют твердые наполнители: тонкодисперсные с частицами зернистой (техн. углерод, древесная мука, SiO_2, мел и др.) или пластинчатой (тальк, слюда, графит, каолин и др.) формы, а также разнообразные волокнистые материалы в виде нитей, прядей, жгутов, холстов, матов, тканей, бумаги, сеток.

При использовании дисперсных наполнителей и рубленого волокна осн. способ произ-ва Н.п. – мех. смешение наполнителя с расплавом или р-ром полимера, форполимера, олигомера или мономера. Для этой цели используют смесители разл. конструкции и вальцы. Непрерывные волокнистые заготовки пропитывают полимерным связующим. Подробнее см. в ст. *Полимерных материалов переработка*. Для улучшения пропитки волокнистых наполнителей связующим, повышения степени диспергирования частиц наполнителя в матрице и увеличения прочности адгезионного контакта на границе раздела фаз наполнитель – матрица используют разл. методы модификации пов-сти наполнителей, а также метод *полимеризации на наполнителях*. Газонаполненные материалы получают вспениванием с помощью спец. агентов (*порообразователей*) или мех. вспениванием жидких композиций, напр. латексов. Пенистая структура полимерного материала фиксируется охлаждением композиции ниже т-ры стеклования полимера, отверждением или вулканизацией (см. подробнее в ст. *Пенопласты*, *Пенопласты интегральные*, *Пористая резина*). Жидкие наполнители механически эмульгируют в связующем, послед. превращение к-рого в матрицу Н.п. происходит без разрушения первонач. структуры эмульсии.

Ассортимент и области применения Н.п. непрерывно расширяются.

Лит.: Липатов Ю. С., Физическая химия наполненных полимеров, М., 1977; Промышленные полимерные композиционные материалы, пер. с англ., М., 1980; Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие, пер. с англ., М., 1981; Тараканов О. Г., Шамов И. В., Альперн В. Д., Наполненные пенопласты, М., 1989; Брык М. Т., Деструкция наполненных полимеров, М., 1989. *А. Р. Бельник.*

НАПОЛНИ́ТЕЛИ, вещества или материалы, к-рые вводят в состав полимерных композиц. материалов (напр., пластич. масс, резин, клеев, герметиков, компаундов, лакокрасочных материалов) с целью модификации эксплуатац. св-в, облегчения переработки, а также снижения их стоимости. Выполняющие аналогичные ф-ции в-ва или материалы, к-рые вводят в смеси строит. р-ров и бетонов, наз. заполнителями, а в медицинские и др. препараты – разбавителями.

Н. – преим. твердые неорг. или орг. в-ва, естественного (минерального или растительного) и искусственного происхождения. К Н. относят также газы в *пенопластах* и жидкости, напр. масла в маслонаполненных каучуках (см. *Наполненные каучуки*, а также *Наполненные полимеры*).

Характер взаимод. твердых Н. с др. компонентами смесей [смачивание, адсорбция, адгезия, трение и(или) хим. р-ции] определяется гл. обр. составом Н. и структурой их пов-сти. Св-ва пов-сти зависят не только от природы и фазовой структуры Н., но и от способа и условий их получения, а также от обработки пов-сти. В последнем случае наиб. широко используют след. физ. и хим. методы: адсорбционная, в т.ч. хемосорбционная, модификация с помощью ПАВ; нанесение спец. покрытий (напр., защитных, эластичных); обработка окислителями или восстановителями; создание на пов-сти функц. групп, прививка молекул, имплантация нейтральных атомов или ионов; воздействие высокоэнергетич. излучений (электромагнитных, электронных, нейтронных) и электрич. разрядов. Важное значение имеют также общая или уд. величина пов-сти Н., ее дефектность и шероховатость.

Твердые Н. делят на дисперсные, или порошковые, и непрерывные армирующие.

В качестве дисперсных Н. наиб. широко используют: минеральные – порошкообразные кристаллич. оксиды, соли, в т.ч. силикаты и алюмосиликаты, напр. мел, известняк, доломит, кварц, каолин, тальк, слюда, волластонит и асбест; прир. органические – измельченные древесные отходы, кожура орехов, шелуха риса; искусственные – техн. углерод, коллоидальный SiO_2, стеклянные, углеродные, органические

(полимерные) и др. порошки и микросферы (в т.ч. полые), игольчатые монокристаллы (усы). Совмещение дисперсных Н. с др. компонентами композиции осуществляют в осн. смешением.

Осн. характеристики дисперсных Н.–форма, размеры и распределение по размерам частиц. По форме частицы м.б. отнесены к одному из трех главных типов: изометрический, или блочный, близкий к сферич. или кубич. форме; анизометрический волокнистый, или игольчатый, близкий к цилиндрич. или призматич. форме; анизометрический пластинчатый, или чешуйчатый, близкий к форме диска или плоского параллелепипеда.

Размеры блочных частиц оценивают одним средним, или эффективным, значением, напр. диаметром эквивалентной сферы, объем к-рой равен объему частицы, или миним. размером отверстия сита, через к-рое проходит частица. Анизометрич. частицы характеризуют наиб. и наименьшим размерами, отношение к-рых наз. степенью асимметрии или характеристич. отношением. Размеры частиц дисперсных Н. обычно варьируют от 10 нм до 0,1 мм, уд. пов-сть – от 0,3 до 30 $м^2/г$.

Форма, размеры и природа пов-сти частиц, их взаимод. между собой и с др. компонентами смесей определяют характер распределения и плотность упаковки частиц в исходном порошке и в наполненной композиции. Степень предельной упаковки – макс. объемная доля, к-рую могут занять твердые частицы при заданном типе упаковки без изменения их формы; данный показатель характеризует и предельную степень наполнения. При нерегулярной упаковке степень наполнения уменьшается с повышением характеристич. отношения и способности частиц к агрегированию. При одинаковых форме частиц и их распределении по размерам сыпучие (не агрегирующиеся) порошки имеют макс. степень предельной упаковки, рыхлые (агрегирующиеся, или структурирующиеся) – минимальную. Способность порошков поглощать жидкие компоненты характеризуется показателем маслоемкости, или смолоемкости, равным кол-ву масла или смолы, необходимому для превращения порошка в пластичную массу.

По влиянию на деформационно-прочностные св-ва полимеров дисперсные Н. делят на активные, оказывающие упрочняющий (армирующий) эффект, и инертные. Наиб. эффект упрочнения эластичных полимеров достигается тонкодисперсными Н., обладающими высокой поверхностной активностью частиц, в частности техн. углеродом и коллоидальным SiO_2. Упрочнение стеклообразных полимеров обеспечивают гл. обр. Н. с высоким характеристич. отношением (напр., дисперсные волокна, чешуйки). Для повышения тепло- и электропроводности полимерных материалов используют металлич. порошки, дисперсные волокна и графит, а для придания им маги. св-в – порошки *ферромагнетиков*.

В качестве непрерывных армирующих Н. наиб. широко используют волокнистые Н.–углеродные, графитовые, борные, карбидные, нитридные, оксидные, стеклянные, базальтовые и полимерные хим. волокна – раздельно или в любом сочетании одного волокна с другим (см., напр., *Волокна химические, Неорганические волокна, Стеклянное волокно, Углеродные волокна*). Состав и св-ва их пов-сти регулируют физ. или хим. обработкой (см. также *Текстильно-вспомогательные вещества*).

Волокна м.б. одно- или бикомпонентными, монолитными или полыми, могут иметь круглое или др. сечение. Их диаметр в большинстве случаев лежит в интервале 7–15 мкм, реже используют более тонкие волокна (до 1 мкм) или более толстые (до 200 мкм).

По форме непрерывные волокнистые Н. делят на след. группы: одномерные (жгуты или нити, реже – мононити); двухмерные (ленты, ткани, нетканые листы); объемные (цельнотканые каркасы, прошитые и собранные в накеты листовые Н., объемные ткани).

К неволокнистым непрерывным армирующим Н. относят монолитные или пористые ленты, листы (пленки) и отвержденные пористые объемные материалы, напр. поропласты, спеченные порошки.

Сочетание всех типов непрерывных армирующих Н. со связующим (матрицей) осуществляют обычно пропиткой их жидкими композициями (расплавами, р-рами, дисперсиями связующих) и осаждением матрицы на Н. из газовой фазы.

При получении полимерных материалов и изделий часто применяют совместно дисперсные и непрерывные Н. (см. *Премиксы, Препреги*) или разл. типы непрерывных армирующих Н. (т. наз. гибридные Н.).

Лит.: Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие, пер. с англ., М., 1981. *П. Г. Бабаевский.*

НАПРЯЖЕ́НИЕ МОЛЕ́КУЛ, мера неустойчивости хим. соединения, к-рая количественно выражается его избыточной энергией по сравнению с эталонным (стандартным) соед., обладающим миним. энергией в ряду сходных в-в. Н.м. создается отклонением разл. структурных параметров от идеальных (стандартных) значений, свойственных молекуле эталонного соединения. Обычно рассматривают длины связей, валентные углы, углы внутр. вращения и расстояния между валентно не связанными атомами. В качестве эталонных выбирают молекулы, к-рые имеют длины связей, равные суммам ковалентных радиусов атомов; валентные углы, соответствующие углам между осями орбиталей при данной гибридизации атома (C_{sp^3} 109°28′, C_{sp^2} 120°, C_{sp} 180°); заторможенные конформации по всем связям и не имеют неблагоприятных близких контактов между валентно не связанными атомами.

Энергия напряжения вычисляется как разность экспериментально определенных энтальпий образования исследуемого в-ва и стандарта. В ряде случаев энергия последнего м.б. вычислена как аддитивная сумма инкрементов групп, напр. для алканов инкремент группы CH_3 42,2 кДж/моль, CH_2 21,5 кДж/моль, CH 9,1 кДж/моль, C 1,3 кДж/моль. Существование стабильной, т.е. отвечающей минимуму на пов-сти потенц. энергии, напряженной мол. структуры обусловливается замыканием цикла или накоплением близко расположенных объемистых заместителей. Б.ч. имеет место искажение идеальной структуры, затрагивающее ряд геом. параметров. При этом происходит частичная компенсация напряжений в одном из фрагментов за счет искажения геометрии другого, так что реальная структура молекулы отвечает минимуму суммарной энергии. Количеств. оценка м.б. произведена методом *молекулярной механики*: подсчитывается сумма вкладов энергий растяжения или сжатия связей, искажения углов – валентных и внутр. вращения, взаимод. валентно не связанных атомов.

Растяжение связей наблюдается в полициклич. молекулах, а также при накоплении объемистых заместителей у образующих связь атомов. Напр., длина связи C_{sp^3}—C_{sp^3} увеличена по сравнению со стандартной величиной 0,1534 нм до 0,1582 нм в гексаметилэтане, 0,1606 нм в пентафенилэтане, 0,1611 нм в три-*трет*-бутилметане. Очень сильное растяжение связи C=C имеет место в циклобутене (0,1566 нм).

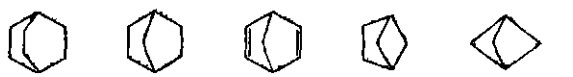
Энергия углового напряжения обычно обеспечивает макс. вклад в Н.м. благодаря большим интервалам изменения валентных углов. Угловое напряжение наз. иногда байеровским по имени А. Байера, к-рый в 1885 предложил т.наз. теорию напряжения, объясняющую зависимость св-в циклов от их размера, в частности легкость разрыва малых циклов. Для насыщ. циклов энергия байеровского напряжения пропорциональна квадрату отклонения от тетраэдрич. значения внутр. угла правильного многоугольника, соответствующего плоской структуре цикла: в циклопропане отклонение 49°28′ (следует, однако, учитывать твердо установленную в настоящее время изогнутость связей трехчленного цикла), в циклобутане 19°28′, в циклопентане 1°28′. Начиная с циклогексана возможно образование неплоских циклов с ненапряженными валентными углами. Этому соответствуют энергии напряжения малых циклов относительно циклогексана, равные в расчете на одну связь C—C для 3-, 4- и 5-членного циклов соотв. 37,7, 26,4 и 5,0 кДж/моль. В циклах больших размеров угловое напряжение проявляется при

наличии тройной связи: циклоалкины с размером кольца меньше 8-членного не существуют, а в циклооктине угол C≡C—C равен 158,5° вместо нормального 180°. В аналогичных циклоалкенах двойная связь создает напряжение при *E*-конфигурации, так что избыточная энергия *транс*-циклооктена по сравнению с *цис*-изомером составляет 52,9 кДж/моль. Особенно велики байеровские напряжения ненасыщ. малых циклов – энергии их для циклопропена и циклобутена составляют соотв. 232 и 119 кДж/моль. Требования углового напряжения обусловливают ряд структурных запретов, в т.ч. *Бредта правило*.

Торсионное напряжение, обусловленное вынужденным отклонением от наиб. выгодной конформации, носит иногда назв. питцеровского, поскольку К. Питцер в 1936 впервые рассмотрел изменение энергии при внутр. вращении в этане. Особенно сильное напряжение вызывается выводом из копланарности заместителей при двойной связи, для к-рой барьер вращения составляет ок. 250 кДж/моль. Наглядным примером проявления торсионного напряжения является теплота гидрогенизации циклопентена в циклопентан, на 8,1 кДж/моль меньшая, чем в случае 6-членных аналогов, несмотря на бо́льшее угловое напряжение в циклопентене. Причина в том, что в почти плоской молекуле циклопентана невыгодны заслоненные конформации пяти связей C—C.

Взаимод. между валентно не связанными атомами (несвязевое, ван-дер-ваальсово) складывается из отталкивательной и аттрактивной составляющих. Энергия его описывается двухчленными или более сложными ф-циями расстояний между взаимодействующими атомами (см. *Межмолекулярные взаимодействия*). Проявляются несвязевые взаимод., если эти расстояния существенно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Частным случаем является т.наз. прелоговское напряжение средних циклов (по имени В. Прелога, к-рый описал его в 1950 как «неклассическое» напряжение циклов). Для циклоалканов C_8, C_9, C_{10} и C_{11} избыточная энергия на одну связь C—C по отношению к циклогексану составляет соотв. 5,1; 5,9; 5,0 и 4,2 кДж/моль. В 10-членном цикле отмечается также миним. теплота гидрогенизации циклоалкена в циклоалкан. Эти факты обусловлены тем, что в наиб. устойчивых конформациях циклов средних размеров ряд атомов H расположен внутри цикла и между ними возникают близкие контакты (0,18 нм при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 0,22 нм), заметно дестабилизирующие циклоалканы, особенно 9- и 10-членные. Нек-рый вклад в прелоговское напряжение вносит также искажение торсионных углов.

Основные типы напряженных молекул. Нек-рые ряды соед. с явными признаками напряжения рассмотрены выше в качестве примеров для иллюстрации осн. типов взаимодействия. Однако в наиб. напряженных структурах проявляются обычно разл. виды напряжения одновременно. В малых циклах связи C—C имеют заслоненные или близкие к ним конформации, так что торсионное напряжение накладывается на угловое. Влияние их на структуру молекулы различно. Молекула циклобутана неплоская, что увеличивает байеровское напряжение, но уменьшает торсионный вклад. То же имеет место для циклопентана.



I II III IV V

Наиб. характерные напряженные молекулы – би- и полициклические. Структуры типа бициклооктана (ф-ла I) дестабилизируются заслоненными конформациями мостиковых групп; для этого соед. энергия напряжения $E_н$ 31,1 кДж/моль. Напряжение в норборнане (II) усиливается за счет очень малого валентного угла CCC метиленового мостика (93,2°), и величина $E_н$ по сравнению с соед. I увеличивается вдвое (60,5 кДж/моль). Еще меньше мостиковый угол в норборнадиене (III). Соотв. удлинены связи C—C в метиленовом мостике до 0,1560 нм в соед. II и 0,1573 нм в соед. III. По мере уменьшения длины мостиков Н.м. возрастает, достигая в бициклогексане (IV) 155 кДж/моль, а в бициклопентане (V) 286 кДж/моль.

Значительно усиливается Н.м. в конденсированных малых циклах. Бициклобутан (VI) имеет $E_н$ 270 кДж/моль, бициклопентан (VII) 230 кДж/моль. Для соед. VII отмечаются макс. энергии гидрогенизации до циклопентана и изомеризации в циклопентен. Общее напряжение вызывает удлинение связи C-2—C-3 до 0,1622 нм.

VI VII VIII IX X XI

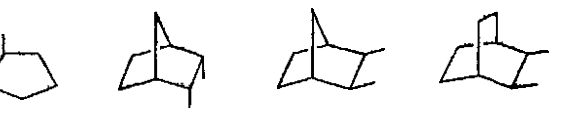
Поскольку стандартные валентные углы олефинового атома углерода больше тетраэдрических, Н.м. возрастает в бицикленах. Напр., для изомерных бициклобутенов (VIII–XI) энергия напряжения составляет соотв. 285, 512, 504 и 529 кДж/моль. Почти таково же Н.м. в пропелланах с малыми циклами: для соед. XII–XV величины $E_н$ находятся в интервале от 378 до 441 кДж/моль.

XII XIII XIV XV

Еще более напряжены полиэдрич. (каркасные) молекулы – производные тетраэдрана (XVI), призмана (XVII), кубана (XVIII) и др. В них очень велики вклады растяжения связей и сжатия валентных углов, так что избыточные энергии достигают величин более 580 кДж/моль для соед. XVI и 640 кДж/моль для соед. XVIII. Частичная компенсация достигается, согласно теоретич. расчету, при концентрации электронного облака внутри мол. каркаса; стабильность таких соед. увеличивается заместителями с σ-донорными и π-акцепторными св-вами, а также объемистыми радикалами. Поэтому наиб. устойчивы тетра-*трет*-бутилтетраэдран, пертрифторметильные производные призмана и кубана.

XVI XVII XVIII

Н.м. в результате взаимод. валентно не связанных атомов проявляется в соед. с большим числом близко расположенных объемистых заместителей и в аналогичных случаях, к-рые обычно обозначаются как внутримол. перегруженность. Часто она действует наряду с торсионным напряжением в системах, содержащих заслоненные связи. Напр., *цис*-1,2-диметилциклопентан (XIX, здесь и далее черточкой показана метильная группа) на 7,6 кДж/моль менее стабилен, чем *транс*-изомер, вследствие взаимод. двух метильных групп.



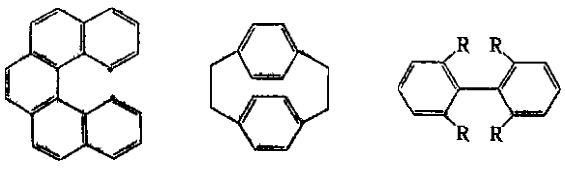
XIX XX XXI XXII

Неустойчивы мостиковые системы с *цис*-вицинальным замещением. Соединения XX–XXII в равновесиях с неперегруженными *транс*-изомерами содержатся в кол-вах соотв. 2,7 и 4%. Очень характерной стерически напряженной ситуацией является 1,3-параллельное расположение связей,

приводящее к дестабилизации *гош*, *гош*-конформаций типа XXIII, напр. в пентане, R = CH_3, на 15 кДж/моль. Частным случаем в циклогексановом ряду является 1,3-*син*-аксиальное взаимод. (см. *Конформационный анализ*) в соед. XXIV. Напряжены молекулы, для к-рых невозможны заторможенные конформации без таких взаимод., напр. 2,2,4-триметилпентан (XXV), 1,1,3,3-тетразамещенные циклогексаны (XXVI), *эндо*,*эндо*-2,6-диметилнорборнан (XXVII), к-рый в равновесии с др. изомерами содержится в кол-ве 1%.

XXIII XXIV XXV XXVI XXVII

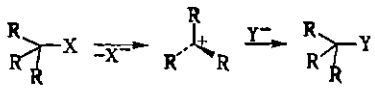
Аналогичные взаимод. приводят к меньшей стабильности *цис*-1,2-дизамещенных этиленов по сравнению с *транс*-изомерами, до величины 40 кДж/моль для пары ди-*трет*-бутилэтиленов. В стерически перегруженных ароматич. соед. происходит отклонение заместителей в разные стороны от плоскости кольца (в гексахлорбензоле на 12°) и нарушение планарности конденсир. систем, как в дибензофенантрене (XXVIII): сближенные атомы углерода расходятся до расстояния между ними 0,3 нм. В мостиковых молекулах типа 2,2-парациклофана (XXIX) напряжение приводит к неплоскостности связей, образуемых замещенными ароматич. атомами С, и к выходу этих атомов из плоскостей остальных атомов бензольных колец. Н.м. *орто*-замещенных бифенилов (XXX) обусловливает их специфич. конформац. поведение (т. наз. атропоизомерия, см. *Изомерия*).



XXVIII XXIX XXX

Напряжение молекул и реакционная способность. Концепция Н.м. широко используется при интерпретации данных по положениям равновесия и скоростям р-ций. Соотношение напряжений исходных в-в и продуктов р-ций во мн. определяет положение равновесия (предпочтительность менее перегруженной формы). Если напряжение в переходном состоянии р-ции меньше, чем в исходном реагенте, происходит ускорение процесса, и наоборот.

При анализе реакц. способности часто используется классификация Н.м. на напряжения *F*-, *B*- и *I*-типа, введенная в 50-х гг. 20 в. Г. Брауном при интерпретации равновесий комплексообразования аминов с боранами. Прямое взаимод. валентно не связанных атомов со стороны реагирующей неподеленной электронной пары атома N обозначается *F* (от англ. front). *B*-Напряжение (от англ. back) обусловлено взаимод. между заместителями у реакц. центра. Им объясняется, напр., повышенная скорость мономол. замещения молекул с разветвленными алкильными заместителями, поскольку напряжение в плоском промежуточном карбкатионе XXXII меньше, чем в тетраэдрич. исходной молекуле XXXI и продукте XXXIII.



XXXI XXXII XXXIII

Специально для циклич. систем предложено *I*-напряжение (от англ. inner, «внутреннее»), обусловленное изменением координац. числа кольцевого атома, участвующего в р-ции.

Снижение байеровского напряжения в продукте смещает равновесие р-ции в его сторону, а в переходном состоянии – повышает скорость процесса. Напр., метиленциклопропан (XXXIV) легко присоединяет по двойной связи:

XXXIV XXXV

Поскольку внутр. угол трехчленного цикла (60°) ближе к тетраэдрическому, стандартному для продукта XXXV, то циклопропановая структура имеет меньшее напряжение (115 кДж/моль) по сравнению с метиленциклопропановой (171 кДж/моль).

Лит.: Пространственные эффекты в органической химии, под ред. М. С. Ньюмена, пер. с англ., М., 1960; Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И., Определение геометрического строения свободных молекул, Л., 1978; Петров Ал. А., Стереохимия насыщенных углеводородов, М., 1981; Дашевский В. Г., Конформационный анализ органических молекул, М., 1982; Минкин В. И., Миняев Р. М., Неклассические структуры органических соединений, Ростов н/Д., 1985; Потапов В. М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988; Wiberg K. B., «Angew. Chem.», 1986, Bd 96, № 4, S. 312–22. *А. Н. Верещагин.*

НАПЫЛЕ́НИЕ ВА́КУУМНОЕ, нанесение пленок или слоев на пов-сть деталей или изделий в условиях вакуума (1,0–$1 \cdot 10^{-7}$ Па). Н.в. используют в *планарной технологии* полупроводниковых микросхем, в произ-ве тонкопленочных гибридных схем, изделий пьезотехники, акустоэлектроники и др. (нанесение проводящих, диэлектрических, защитных слоев, масок и др.), в оптике (нанесение просветляющих, отражающих и др. покрытий), ограниченно – при металлизации пов-сти пластмассовых и стеклянных изделий, тонировании стекол автомобилей. Методом Н.в. наносят металлы (Al, Au, Cu, Cr, Ni, V, Ti и др.), сплавы (напр., NiCr, CrNiSi), хим. соед. (силициды, оксиды, бориды, карбиды и др.), стекла сложного состава (напр., $I_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$, $Ta_2O \cdot B_2O_3 \cdot I_2O_3 \cdot GeO_2$), керметы.

Н.в. основано на создании направленного потока частиц (атомов, молекул или кластеров) наносимого материала на пов-сть изделий и их конденсации. Процесс включает неск. стадий: переход напыляемого в-ва или материала из конденсир. фазы в газовую, перенос молекул газовой фазы к пов-сти изделия, конденсацию их на пов-сть, образование и рост зародышей, формирование пленки.

По способу перевода в-ва из конденсированной в газовую фазу различают вакуумное испарение и ионное распыление. При ионном распылении частицы наносимого в-ва выбиваются с пов-сти конденсир. фазы путем ее бомбардировки ионами низкотемпературной плазмы. Вариантами ионного распыления являются катодное, магнетронное, ионно-плазменное и высокочастотное распыление, к-рые отличаются друг от друга условиями формирования и локализацией в пространстве низкотемпературной плазмы. Если распыление проводится в присут. хим. реагентов (в газовой фазе), то на пов-сти изделия образуются продукты их взаимод. с распыляемым в-вом (напр., оксиды, нитриды). Такое распыление наз. реактивным.

Перенос частиц напыляемого в-ва от источника (места его перевода в газовую фазу) к пов-сти детали осуществляется по прямолинейным траекториям при вакууме 10^{-2} Па и ниже (вакуумное испарение) и путем диффузионного и конвективного переноса в плазме при давлениях 1 Па (катодное распыление) и 10^{-1}–10^{-2} Па (магнетронное и ионно-плазменное распыление). Судьба каждой из частиц напыляемого в-ва при соударении с пов-стью детали зависит от ее энергии, т-ры пов-сти и хим. сродства материалов пленки и детали. Атомы или молекулы, достигшие пов-сти, могут либо отразиться от нее, либо адсорбироваться и через нек-рое время покинуть ее (десорбция), либо адсорбироваться и образовывать на пов-сти конденсат (конденсация). При высоких энергиях частиц, большой т-ре пов-сти и малом хим. сродстве частица отражается пов-стью. Т-ра пов-сти детали, выше к-рой все частицы отражаются от нее и пленка

не образуется, наз. критической т-рой Н.в.; ее значение зависит от природы материалов пленки и пов-сти детали и от состояния пов-сти. При очень малых потоках испаряемых частиц, даже если эти частицы на пов-сти адсорбируются, но редко встречаются с другими такими же частицами, они десорбируются и не могут образовывать зародышей, т.е. пленка не растет. Критической плотностью потока испаряемых частиц для данной т-ры пов-сти наз. наименьшая плотность, при к-рой частицы конденсируются и формируют пленку.

Структура напыленных пленок зависит от св-в материала, состояния и т-ры пов-сти, скорости напыления. Пленки м.б. аморфными (стеклообразными, напр. оксиды, Si), поликристаллическими (металлы, сплавы, Si) или монокристаллическими (напр., полупроводниковые пленки, полученные молекулярно-лучевой эпитаксией). Для упорядочения структуры и уменьшения внутр. мех. напряжений пленок, повышения стабильности их св-в и улучшения адгезии к пов-сти изделий сразу же после напыления без нарушения вакуума производят отжиг пленок при т-рах, неск. превышающих т-ру пов-сти при напылении. Часто посредством Н.в. создают многослойные пленочные структуры из разл. материалов.

Вакуумно-напылительные установки. Для Н.в. используют технол. оборудование периодич., полунепрерывного и непрерывного действия. Установки периодического действия осуществляют один цикл нанесения пленок при заданном числе загружаемых изделий. Установки непрерывного действия используют при серийном и массовом произ-ве. Они бывают двух видов – многокамерные и многопозиционные однокамерные. Первые состоят из последовательно расположенных напылит. модулей, в каждом из к-рых осуществляется напыление пленок определенных материалов или их термич. обработка и контроль. Модули объединены между собой шлюзовыми камерами и транспортирующим конвейерным устройством. Многопозиционные однокамерные установки содержат неск. напылительных постов (расположенных в одной вакуумной камере), соединяемых транспортным устройством конвейерного или роторного типа.

Осн. узлы и системы установок для Н.в. представляют собой самостоят. устройства, выполняющие заданные функции: создание вакуума, испарение или распыление материала пленок, транспортировку деталей, контроль режимов Н.в. и св-в пленок, электропитание и др. Обычно установка для Н.в. включает след. узлы: рабочую камеру, в к-рой осуществляется напыление пленок; источники испаряемых или распыляемых материалов с системами их энергопитания и устройствами управления; откачную и газораспределительную системы, обеспечивающие получение необходимого вакуума и организацию газовых потоков (состоят из насосов, натекателей, клапанов, ловушек, фланцев и крышек, ср-в измерения вакуума и скоростей газовых потоков); систему электропитания и блокировки всех устройств и рабочих узлов установки; систему контроля и управления установкой Н.в., обеспечивающую заданные скорость напыления, толщину пленок, т-ру пов-сти деталей, т-ру отжига, физ. св-ва пленок (содержит набор датчиков, связанных через управляющую микропроцессорную ЭВМ с исполнит. механизмами и устройствами вывода информации); транспортирующие устройства, обеспечивающие ввод и вывод деталей в рабочую камеру, точное размещение их на постах напыления и перевод из одной позиции напыления на другую при создании многослойной системы пленок; систему вспомогат. устройств и технол. оснастку (состоят из внутрикамерных экранов, заслонок, манипуляторов, гидро- и пневмоприводов, устройств очистки газов).

Лит.: Технология тонких пленок. Справочник, под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга, пер. с англ., т. 1–2, М., 1977; Плазменная металлизация в вакууме, Минск, 1983; Черняев В.Н., Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров, 2 изд., М., 1987; Волков С.С., Гирш В.И., Склеивание и напыление пластмасс, М., 1988; Коледов Л.А., Технология и конструкция микросхем, микропроцессоров и микросборок, М., 1989. *Л.А. Коледов.*

НАСА́ДОЧНЫЕ АППАРА́ТЫ, колонные аппараты, предназначенные для интенсификации тепло- и массообмена и обеспечения однородных гидродинамич. условий проведения хим.-технол. процессов. С этой целью часть объема Н.а. заполнена слоями твердых тел разл. размеров и формы – неподвижными и подвижными насадками, к-рые служат для создания развитой пов-сти контакта между взаимодействующими потоками в гетерог. системах, гл. обр. газ (пар) – жидкость.

В Н.а. неподвижная насадка засыпается на опорные решетки, имеющие отверстия для стока жидкости и прохождения газа (рис. 1). Жидкость подается на насадку сверху при помощи спец. распределит. устройств. По всей высоте насадки равномерное распределение жидкости невозможно, что объясняется т.наз. пристеночным эффектом – большей плотностью загрузки насадки в центр. части аппарата, чем около его стенок, вследствие чего жидкость стремится растекаться в направлении от центра к периферии. Для предотвращения этого и улучшения смачивания насадки ее зачастую укладывают не сплошь на всю высоту, а отдельными слоями (секциями) высотой 1,5–3,0 м и под каждым из них, кроме нижнего, размещают направляющие устройства.

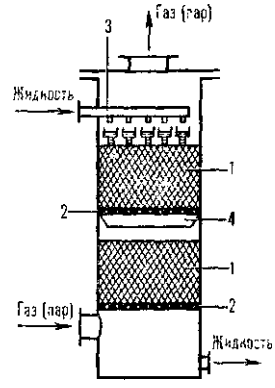


Рис. 1. Насадочный аппарат: 1 – неподвижная насадка; 2 – опорные решетки; 3, 4 – соответственно распределители и перераспределители жидкости.

Газ и жидкость движутся, как правило, противотоком; в промсти используют также Н.а. с прямоточным (нисходящим) движением фаз при высокой скорости газа (до 10 м/с). В слое насадки жидкость стекает по ее элементам гл. обр. в виде тонкой пленки, и пов-стью контакта фаз является в осн. смоченная пов-сть насадки, поэтому Н.а. можно рассматривать как разновидность *пленочных аппаратов*. При перетоке жидкости с одного элемента насадки на другой жидкая пленка разрушается, и на нижележащем элементе образуется новая пленка. При этом часть жидкости проходит в виде струй и капель через расположенные ниже элементы насадки, а нек-рое кол-во задерживается в ней вследствие смачивания пов-сти и скопления в узких каналах, образуемых соприкасающимися насадочными телами, что приводит к увеличению гидравлич. сопротивления и снижению эффективности массообмена.

В зависимости от скорости газа Н.а. могут функционировать в след. гидродинамич. режимах: пленочном, подвисания, эмульгирования и брызгоуноса. Пленочный режим наблюдается при малой скорости газа, а также небольшой плотности орошения насадки (объем жидкости, проходящей через единицу площади поперечного сечения аппарата в единицу времени). В таком режиме скорость газа практически не влияет на кол-во задерживаемой в насадке жидкости. С возрастанием скорости газа при противотоке фаз сила трения между ними увеличивается, жидкость движется медленнее и быстро накапливается (подвисает) в насадке. В этих условиях, наз. режимом подвисания, спокойное течение жидкой пленки нарушается (возникают завихрения, брызги) и газ начинает проходить через слой жидкости в виде пузырьков (см. *Барботирование*). В результате межфазная пов-сть контакта и соотв. интенсивность массообмена значит. возрастают при одновременном резком увеличении гидравлич. сопротивления.

Накопление жидкости в насадке происходит до тех пор, пока сила трения между поднимающимся по колонне газом и стекающей жидкостью не уравновесит силу тяжести жидкости, находящейся в насадке. При этом наступает режим эмульгирования, характеризующийся инверсией фаз (газ становится дисперсной фазой, а жидкость – сплошной) и образованием газо-жидкостной эмульсии. Для обеспечения

норм. проведения хим.-технол. процессов в этом режиме, к-рый отвечает макс. эффективности тепло- и массообмена и одновременно относительно большому гидравлич. сопротивлению, разработаны спец. аппараты с искусственно затопленной насадкой.

В режимах подвисания и эмульгирования целесообразно работать, если повышение гидравлич. сопротивления не играет существ. роли, напр. в абсорбц. процессах, осуществляемых при высоких давлениях. В Н.а., действующих при атм. давлении, гидравлич. сопротивление может оказаться недопустимо большим, что приведет к необходимости проводить процесс в пленочном режиме. Поэтому в каждом конкретном случае оптим. гидродинамич. режим можно установить только техн.-экономич. расчетом.

При дальнейшем увеличении скорости газа сила трения между фазами становится больше силы тяжести, жидкость перестает стекать, выбрасывается из насадки (наступает т.наз. захлебывание) и выносится из верх. части аппарата в виде брызг газовым потоком (режим брызгоуноса). На практике этот режим не используется.

Для работы с загрязненными газами и жидкостями применяют аппараты с подвижной насадкой, сравнительно легкие элементы к-рой поддерживаются потоком газа во взвешенном (псевдоожиженном) состоянии. Положение слоя взвешенных элементов фиксируется ниж. (опорной) и верх. (ограничительной) решетками. В аппаратах с неск. слоями насадки верх. решетка нижерасположенного слоя служит опорой для вышеразмещенного. Высота слоя насадки в неподвижном состоянии (без газового потока) 0,2–0,3 м, расстояние между решетками 1–1,5 м. Для улучшения контакта между газом и жидкостью в аппаратах большого диаметра пространство между решетками разделяют вертик. перегородками на прямоугольные или секторные отсеки. С целью улучшения распределения жидкости и уменьшения брызгоуноса предложены конич. аппараты, в к-рых сечение возрастает по ходу газа. Аппараты с подвижной насадкой могут функционировать при больших скоростях газа без захлебывания и обеспечивают более высокий коэф. массопередачи, однако характеризуются большим гидравлич. сопротивлением, значит. брызгоуносом и износом насадочных тел.

Для эффективной работы Н.а. насадки должны удовлетворять след. осн. требованиям: иметь большую пов-сть, хорошо смачиваться орошающей жидкостью, оказывать малое гидравлич. сопротивление газовому потоку, равномерно распределять орошение, быть стойкими к хим. воздействию газа и жидкости, обладать малой материалоемкостью и высокой мех. прочностью, иметь невысокую стоимость. Насадочные тела изготовляют обычно из металлов, стекла, керамики, пластмасс, дерева и загружают в аппараты навалом (нерегулярные насадки) либо укладывают или монтируют в определенном порядке, в частности в жесткую структуру (регулярные насадки).

Осн. характеристики насадок – уд. пов-сть и своб. объем. Под уд. пов-стью f понимают суммарную пов-сть всех насадочных тел в единице объема аппарата ($м^2/м^3$). Чем больше f, тем выше эффективность работы насадки, но больше гидравлич. сопротивление и меньше производительность. Своб. объем ε – суммарный объем пустот между насадочными телами в единице объема аппарата ($м^3/м^3$). Для непористой насадки ε определяют, как правило, заполнением ее объема водой. Отношение объема воды к объему, занимаемому насадкой, дает величину ε. Чем она больше, тем выше производительность, меньше гидравлич. сопротивление и эффективность насадки. Поскольку при тепло- и массообмене кол-во переносимых компонентов газа и жидкости или теплоты пропорционально пов-сти контакта фаз, целесообразнее пользоваться мелкими насадками (размеры 20–30 мм), имеющими большую уд. пов-сть. Коэф. массопередачи также, как правило, больше при наличии мелкой насадки. Однако с уменьшением размеров насадочных тел ухудшается их смачивание и уменьшается доля активной пов-сти насадки, участвующая в массообмене. В

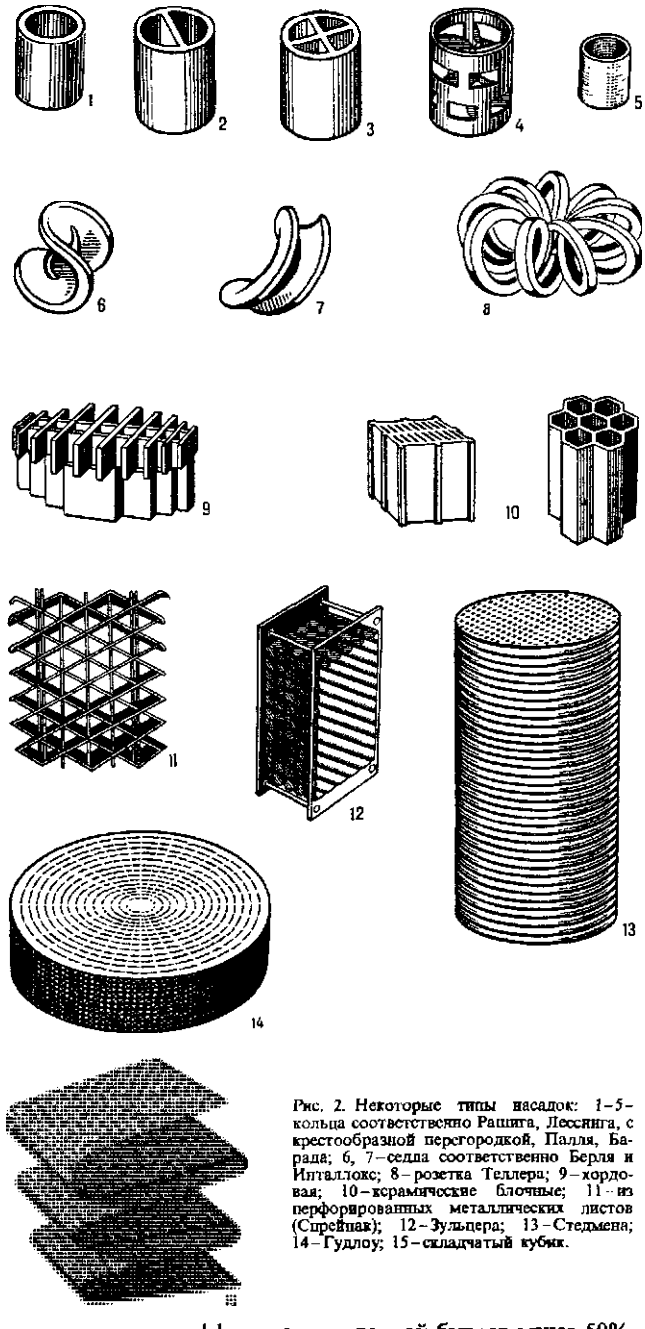


Рис. 2. Некоторые типы насадок: 1–5 – кольца соответственно Рашига, Лессинга, с крестообразной перегородкой, Палля, Барада; 6, 7 – седла соответственно Берля и Инталлокс; 8 – розетка Теллера; 9 – хордовая; 10 – керамические блочные; 11 – из перфорированных металлических листов (Спрейпак); 12 – Зульцера; 13 – Стедмена; 14 – Гудлоу; 15 – складчатый кубик.

мелких насадках эффективно смоченной бывает менее 50%, а иногда даже менее 10% всей пов-сти. В крупных, особенно регулярных, насадках степень смоченности может достигать почти 100%.

Элементы нерегулярных насадок выполняют в виде колец, спиралей, роликов, шаров, полусфер, седел и др. (рис. 2). Наиб. распространены кольца Рашига с высотой, равной диаметру. Известны модификации этой насадки с лучшими характеристиками, напр. кольца Палля и Лессинга. Средн седловидных насадок особенно широко применяют седла Берля, а также насадки Инталлокс. В лаб. условиях используют насыпные сетчатые насадки типа колец Барада, пластмассовые розетки Теллера, насадки из проволочных геликоидов. В ряде случаев применяют кусковые насадки из кокса, кварца и т. д. Для аппаратов с подвижной насадкой,

как правило, используют полые или сплошные шары из полиэтилена и др. пластмасс, а также из пористой резины.

Регулярные насадки в отличие от нерегулярных характеризуются низким гидравлич. сопротивлением и более высокой пропускной способностью. Простейшая регулярная насадка – хордовая, представляющая собой ряд деревянных брусьев, закрепленных на нек-ром расстоянии друг от друга. Плоскопараллельная насадка изготовляется в виде набираемых из металлич. листов пакетов, обычно устанавливаемых один на другой «крест-накрест». Сетчатые насадки м.б. пакетными (типа Зульцера и др.) и складчатыми, напр. в виде кубиков. Значительно проще в изготовлении, монтаже и эксплуатации рулонные сетчатые насадки типа Гудлоу, Стедмена и т. п., выполненные из сетчатых лент спец. плетения либо из гофрированной сетки, к-рая скатана в рулон диаметром, равным диаметру аппарата. Использование таких насадок позволяет существенно снизить влияние пристеночного эффекта и упростить сборку Н.а.

Трубчатые регулярные насадки – пучки вертик. труб, к-рые касаются друг друга стенками или закрепляются в трубных досках с определенным шагом. Применяют также насадки, собираемые из гофрированных лент с противоположным наклоном гофр на смежных лентах. Эти типы насадок обладают сравнительно большой материалоемкостью, поэтому их иногда заменяют керамич. сотовыми блоками. В вакуумной ректификации используют объемные насадки из гофрированных листов, размещенных горизонтально, или просечно-вытяжного листа. В слое насадки небольшой высоты соседние листы укладывают гофрами перпендикулярно один другому, как в случае гофрированной сетчатой насадки.

Разновидность Н.а. – тарельчато-насадочные аппараты, в к-рых размещены с зазором чередующиеся слои насадок и тарелки (см. также *Тарельчатые аппараты*). При использовании в таких аппаратах, напр., провальных тарелок и насадок из гофрированных лент обеспечиваются равномерное распределение жидкости и высокая эффективность тепло- и массообмена в широком диапазоне нагрузок по газу и жидкости при незначит. брызгоуносе.

Н.а. обладают высокими разделительной способностью смесей на компоненты и производительностью, а также сравнительно низким гидравлич. сопротивлением, просты в изготовлении, надежны в работе. Недостатки: трудность отвода теплоты, выделяющейся при контакте взаимод. потоков, и плохая смачиваемость насадки при малых плотностях орошения. Н.а. широко применяют в лаб. практике, хим. и смежных отраслях пром-сти для проведения хим. (см. *Реакторы химические*), тепловых (см., напр., *Абсорбция, Градирни, Ректификация, Теплообмен*) и массообменных (см. *Газов очистка, Пылеулавливание, Туманоулавливание*) процессов, сепарации брызг из газовых потоков (см., напр., *Каплеулавливание*) и т. д.

Лит.: Олевский В. М., Ручинский В. Р., Ректификация термически нестойких продуктов, М., 1972; Рамм В. М., Абсорбция газов, 2 изд., М., 1976; Коган В. Б., Харисов М. А., Оборудование для разделения смесей под вакуумом, Л., 1976; Кафаров В. В., Основы массопередачи, 3 изд., М., 1979; Вибрационные массообменные аппараты, М., 1980; Заминян А. А., Рамм В. М., Абсорберы с псевдоожиженной насадкой, М., 1980; Марценюк А. С., Стабников В. Н., Пленочные тепло- и массообменные аппараты в пищевой промышленности, М., 1981; Справочник азотчика, 2 изд., М., 1986.

В. М. Олевский.

НАСО́СЫ, машины для напорного перемещения (всасывания, нагнетания) по трубопроводам жидкостей путем сообщения им мех. энергии. Н. наз. также устройства для разрежения газов (вакуум-насосы); подъема жидкостей в виде газо-, воздухо- или парожидкостных смесей (соотв. газлифты, эрлифты, парлифты); транспортирования жидкостей передавливанием с помощью не смешивающейся или не взаимодействующей с ними среды, напр. воздуха либо пара (пневматич. Н., – монтежю, или монжусы, и др.); передачи теплоты из окружающей среды (воздуха или воды), имеющей низкую т-ру, к объекту с более высокой т-рой (тепловые Н., см., напр., *Выпаривание, Холодильные процессы*). В данной статье рассмотрены Н. для перемещения жидкостей (жидкостные Н.) и вакуум-насосы.

Жидкостные насосы

Напорное перемещение жидкости осуществляется под действием разности давлений $p_к - p_н$ на входе в систему и выходе из нее. Необходимая разность давлений определяется требуемой скоростью жидкостного потока и допускаемым гидравлич. сопротивлением, возникающим при движении жидкости по трубопроводу.

Основные параметры и характеристики. Производительность, или подача, Q (от долей до десятков, тыс. м^3/ч) – кол-во жидкости, проходящей через Н. в единицу времени. Напор – высота столба подаваемой жидкости, эквивалентная давлению, создаваемому Н. (от десятых долей до 100 МПа и более). Полный напор H (от неск. м до неск. сотен м) определяется высотой, на к-рую необходимо поднять жидкость в напорный (нагнетательный) резервуар из заборного (приемного), разностью давлений в этих резервуарах, требуемой скоростью на выходе потока из системы и гидравлич. сопротивлением коммуникаций. Ориентировочно напор можно оценивать по показаниям манометров: $H = p_к - p_н/\rho g$, где ρ – плотность жидкости, g – ускорение своб. падения. Кавитационный запас – избыток напора ΔH по сравнению с полным для обеспечения эксплуатации Н. без кавитации (гидравлич. ударов, сопровождающихся шумом и вибрацией).

Полезная мощность $N_п$ (Вт) – мощность, сообщаемая Н. подаваемой жидкости ($N_п = \rho g QH/1000$; практически от 0,1 до неск. МВт). Мощность на валу N(Вт) – подводимая от двигателя или потребляемая Н. мощность; $N = N_п + \Delta N$, где ΔN – потери мощности на преодоление гидравлич. сопротивлений, внутр. протечки жидкости через зазоры и уплотнения и на трение. Кпд η – отношение $N_п/N$ (на практике $\eta = 0{,}6$–$0{,}9$, но бывает $0{,}2$–$0{,}5$ и даже $0{,}1$–$0{,}25$; $N = \rho g QH/1000\eta$).

Зависимости между осн. параметрами Н. обычно представляют в виде графиков, наз. характеристиками (кривые H–Q, N–Q, η–Q, H–ΔH, N–ΔH и др.). Различают теоретич. характеристики, выводимые на основании мат. анализа зависимостей между параметрами, и действит. характеристики, получаемые обработкой результатов испытаний реальных Н. Характеристики определяют энергетич. показатели и марки Н.; дают представление об их всасывающей способности; позволяют устанавливать режимы их работы – оптимальный (эксплуатация при наиб. кпд), номинальный (на заданном уровне поддерживаются рабочие параметры и достигается устойчивое функционирование) и т. д.

Жидкостные Н. подразделяют на динамические и объемные.

Динамические Н. В них жидкость перемещается под силовым воздействием на нее в камере Н., к-рая постоянно сообщается с его входом и выходом. Осн. детали: подвод, рабочее колесо, ротор и отвод (рис. 1). Подвод предназначен для подачи жидкости к рабочему колесу от входного патрубка. В рабочем колесе мех. энергия привода преобразуется в гидравлич. энергию перекачиваемой жидкости. Отвод служит для сбора жидкости за рабочим колесом, гашения скорости и преобразования кинетич. энергии жидкости в энергию давления, перемещения потока к отводящему (нагнетательному, напорному) трубопроводу.

По принципу действия различают Н. лопастные, трения и электромагнитные. В лопастных Н., к к-рым относятся центробежные и осевые, жидкость перемещается от центра рабочего колеса к его периферии посредством центробежных сил, возникающих при воздействии лопастей колеса на перекачиваемую жидкость. Эти Н. конструктивно подобны соответствующим вентиляторам и турбокомпрессорам (см. *Компрессорные машины*). В Н. трения, среди к-рых наиб. распространены вихревые, перекачивание жидкости обусловлено гл. об. силами трения, возникающими при вращении рабочего колеса. В Н. лопастных и трения мех. энергия жидкостного потока увеличивается при обтекании им вращающегося колеса. В результате жидкость приводится

во вращат. и поступат. движение; при этом ее давление и скорость возрастают по мере перемещения от входа в колесо к его выходу. В электромагнитных Н. жидкая электропроводная среда (жидкие щелочные металлы, электролиты) перемещается под воздействием силовых электрич. и магн. полей.

В центробежных Н. (рис. 1) при вращении рабочего колеса лопасти сообщают жидкости движение в радиальном или диагональном направлении. Достоинства Н.: высокая производительность и равномерная подача, компактность, простота устройства, обслуживания и ремонта, практически

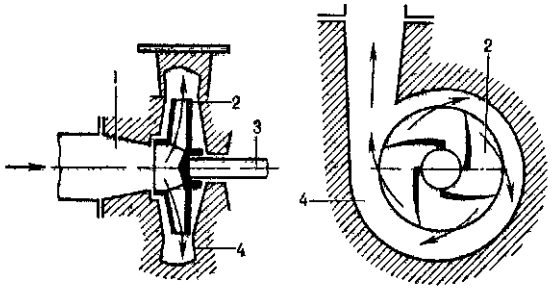


Рис 1. Центробежный насос. 1 – подвод, 2 – рабочее колесо, 3 – ротор, 4 – отвод

машины, однако их кпд существенно ниже, и они непригодны для перемещения вязких сред и жидкостей, содержащих твердые взвеси.

К Н. трения, помимо вихревых, относятся также струйные. В них для перемещения жидкостей и создания напора используют кинетич. энергию др. жидкостей, наз. рабочими. В качестве последних обычно применяют воду (водоструйные Н.) или пар (пароструйные Н.). Напр., в водоструйном Н. происходят: преобразование в коиич. сходящейся насадке потенциальной энергии воды в кинетическую; обмен в камере смешения кол-вом движения между водой и подаваемой

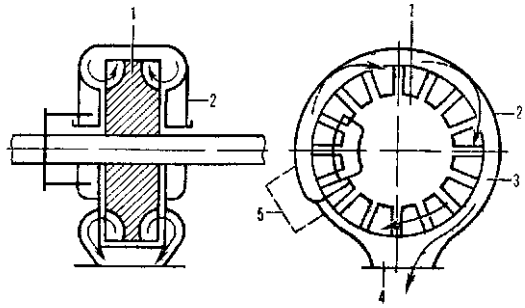


Рис 3 Вихревой насос 1 рабочее колесо, 2 – корпус, 3 полость, 4, 5 напорный и всасывающий патрубки

неограниченный выбор материалов для изготовления, малая чувствительность к загрязнениям перекачиваемых жидкостей; высокая надежность и долговечность и др.; недостатки: относительно низкие напоры, зависимость подачи от сопротивления системы, резкое снижение кпд при уменьшении производительности и увеличении вязкости перемещаемой среды и т. д. Эти Н. находят наиб. применение в произ-вах химической и смежных с ней отраслей пром-сти и предназначены для перекачивания холодной и горячей воды, нефти, сжиженных углеводородных газов, агрессивных жидкостей (к-ты, щелочи), сточных вод и др.

В осевых Н. (рис. 2) в отличие от центробежных жидкость движется вдоль оси рабочего колеса. Осн. достоинства: бóльшая, чем у центробежных Н., производительность, нечувствительность к загрязнениям жидкости; недостаток – малый напор. Они служат обычно для перемещения воды, загрязненных и кристаллизующихся жидких сред. Эти Н. используют гл. обр. для создания циркуляционных потоков в разл. аппаратах, напр. выпарных с принудит. циркуляцией.

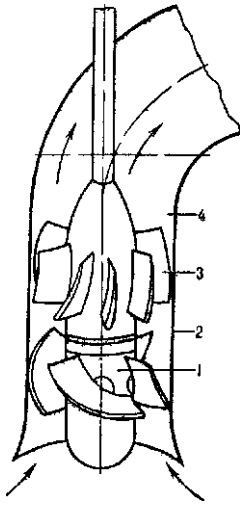


Рис 2 Осевой насос 1 – рабочее колесо, 2 – камера, 3 – направляющий аппарат, 4 – отвод

В вихревых Н. (рис. 3), близких по конструкции центробежным, но отличающихся от них рабочим процессом, создаваемый напор частично обеспечивается центробежными силами. Однако бóльшая его часть определяется энергией вихрей, возникающих между лопастями вращающегося рабочего колеса; вихри увлекают находящуюся в кольцевых каналах корпуса Н. жидкость и перемещают ее по периферии колеса в тангенциальном направлении от полости всасывания к полости нагнетания. Эти Н., предназначенные для перекачивания чистых, маловязких, легковоспламеняющихся жидкостей (напр., спирты, бензины), а также к-т, щелочей и др., позволяют достигать значительно более высоких напоров, чем центробежные

средой, переход в диффузоре кинетич. энергии смеси жидкостных потоков в потенциальную. Благодаря этому в камере смешения создается разрежение, что обеспечивает всасывание подаваемой среды. Затем в результате снижения скорости движения смеси давление ее резко возрастает, что делает возможным нагнетание. Поэтому струйные Н. можно применять как для отсасывания (эжекторы), так и для нагнетания (инжекторы) жидкостей. Эти Н. просты по устройству, отличаются отсутствием подвижных частей, надежны и долговечны, но имеют довольно низкий кпд. Их целесообразно использовать при кратковременной работе для перемещения небольших объемов жидкости, а также для их охлаждения и нагревания в произ-вах, где возможно смешение перекачиваемой жидкости с рабочей средой и недопустимо наличие движущихся и трущихся деталей

Объемные Н. В них разность давлений возникает при вытеснении жидкости из периодически изменяющей объем рабочей камеры Н., к-рая попеременно сообщается с его входом и выходом. При этом жидкость приобретает гл. обр. потенциальную энергию, пропорциональную давлению нагнетания. Жидкость вытесняется из рабочей камеры поршнем (поршневые и дифференциальные Н. с двумя рабочими камерами), плунжером (плунжерные и диафрагмовые, в к-рых цилиндр и плунжер отделены от перемещаемой жидкости спец. перегородкой) либо ротором (роторные Н.).

В поршневых Н. для периодич. сообщения рабочей камеры с областями всасывания и нагнетания (рис. 4,*а*,*б*) предусмотрены клапаны. Различают Н. приводные (от электродвигателя) и прямодействующие (от паровой машины). По сравнению с центробежными поршневые Н. сложнее по конструкции, имеют при одинаковой мощности бóльшие габариты, массу и стоимость. Однако они отличаются сравнительно высоким кпд и независимостью подачи от напора, что позволяет использовать их в качестве т. наз. дозировочных Н. для точного регулирования подачи жидкостей (напр., в жидкостной хроматографии). Поршневые Н. применяют при сравнительно небольших подачах и высоких давлениях для перемещения высоковязких, а также огне- и взрывоопасных (паровые Н.) жидкостей.

Роторные Н. (пластинчатые, шестеренчатые, винтовые и др.; рис. 5,*а*,*б*,*в*) не требуют всасывающих и нагнетат. клапанов, реверсивны, но их напоры и подачи ограничены. В

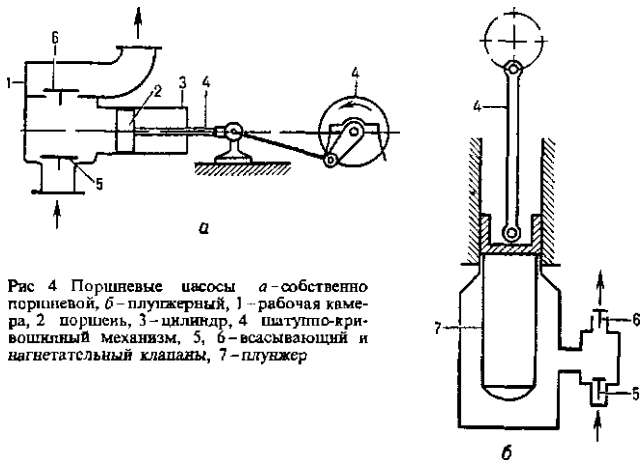


Рис 4 Поршневые насосы *а* – собственно поршневой, *б* – плунжерный, 1 – рабочая камера, 2 поршень, 3 – цилиндр, 4 шатунно-кривошипный механизм, 5, 6 – всасывающий и нагнетательный клапаны, 7 – плунжер

зависимости от конструкции эти Н используют для перекачивания разнообразных чистых и загрязненных жидких сред – от мало- до высоковязких Однако во избежание быстрого изнашивания, как правило, больших пов-стей

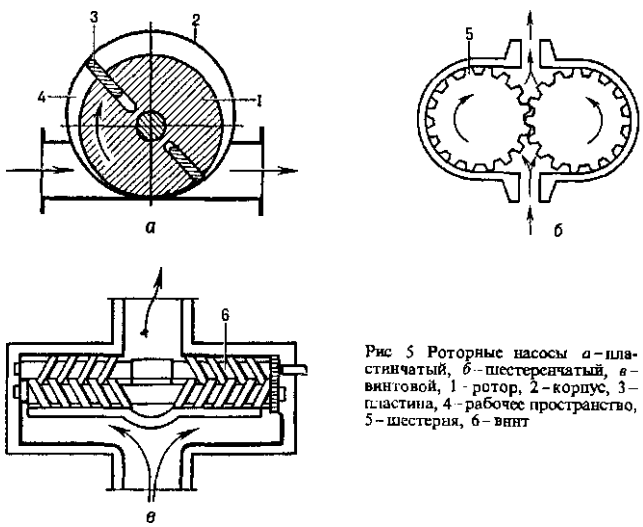


Рис 5 Роторные насосы *а* – пластинчатый, *б* – шестеренчатый, *в* – винтовой, 1 – ротор, 2 – корпус, 3 – пластина, 4 – рабочее пространство, 5 – шестерня, 6 – винт

трения роторные Н. целесообразно применять для перемещения жидкостей, по возможности не содержащих абразивных примесей и обладающих хорошей смазывающей способностью (напр., минер. масла).

Вакуум-насосы

Вакуум-насосы (ВН) служат для удаления газов или паров из замкнутого объема (системы) с целью получения в нем *вакуума*. Осн. параметры ВН – предельное остаточное давление $p_{ост}$ (Па) и быстрота откачки S (объем газа, откачиваемого в единицу времени, на практике от 0,1 до 10^5 л/с). Остаточные давления, используемые в хим. технике, обычно составляют: $p_{ост} > 100$ Па (низкий вакуум) и 0,1 Па $< p_{ост} < 100$ Па (средний вакуум), в науч. исследованиях 10^{-5} Па $< p_{ост} < 0{,}1$ Па (высокий вакуум) и $p_{ост} < 10^{-5}$ Па (сверхвысокий вакуум). Для создания низкого и среднего вакуума применяют т.наз. форвакуумные Н., высокого и сверхвысокого – высоковакуумные Н.; иногда между ними устанавливают промежуточные (бустерные) ВН.

Различают ВН проточные, с помощью к-рых газ удаляется из замкнутого объема наружу, сорбционные, а также для откачивания водорода.

Проточные ВН по принципу действия подразделяют на механические, струйные, молекулярные и ионные. Форвакуумные механические ВН бывают поршневые (подобны поршневым компрессорам) и вращательные. К последним относятся: водокольцевые (рис. 6; функционируют аналогично компрессорам с жидкостным кольцом), многопластинчатые (подобны роторным пластинчатым компрессорам); масляные (насосы Геде – пластинчатые и плунжерные; сходны с роторными компрессорами, внутр. объем заполнен маслом, к-рое служит смазкой и изолирует рабочую камеру от атм. воздуха); двухроторные (насосы Рутса – действие основано на встречном вращении двух роторов).

В струйных ВН газ всасывается струей жидкости или пара. Различают вихревые, эжекторные и пароструйные ВН. Описанные выше вихревые Н. можно использовать также для достижения высокого вакуума; разрежение развивается вдоль оси вихревого потока, создаваемого сжатым воздухом или перегретым паром. В эжекторных ВН, к-рыми могут служить струйные компрессоры и струйные жидкостные Н., газ увлекается турбулентной струей жидкости (воды), пара (воды или ртути) или газа (воздуха). Действие пароструйных ВН, или насосов Ленгмюра, создающих высокий и сверхвысокий вакуум, основано на захвате откачиваемого газа струей пара за счет вязкостного трения между ее поверхностными слоями и прилегающими слоями газа (бустерные ВН) или на диффузии его молекул в струю пара жидкости, истекающей из сопла (диффузионные ВН).

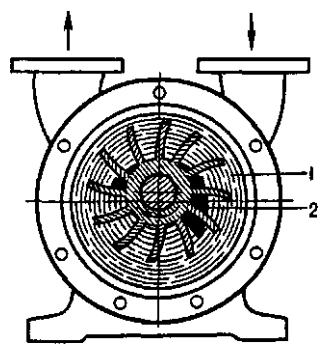


Рис 6 Вращательный водокольцевой вакуум-насос 1 – водяное кольцо, 2 – рабочая камера

В молекулярных, или турбомолекулярных, ВН молекулам удаляемого газа сообщается дополнит. скорость при соударениях их с быстровращающимся ротором (частота вращения до 90 тыс. об/мин). Эти ВН, напоминающие осевые турбокомпрессоры, создают вакуум от низкого до сверхвысокого. Действие ионных ВН основано на ионизации газа сильным электрич. разрядом и удалении ионизов. молекул электрич. полем.

В сорбционных ВН газ, как правило, остается внутри системы в связанном виде на поглощающих пов-стях или подповерхностных слоях ($p_{ост} = 10^{-2} - 10^{-13}$ Па). Различают ВН адсорбционные (газ адсорбируется на пов-сти цеолита или др. адсорбента); испарительные (газ связывается распыляемым *геттером* в результате хим. взаимод. в газовой фазе и после его напыления на стенки корпуса и др. детали); нераспыляемые (нераспыляемый геттер связывает газ в осн. благодаря растворению или адсорбции); геттерно-ионные (сорбционный способ поглощения химически активных газов сочетается с ионным способом их удаления); магниторазрядные (поглощающая газ пов-сть непрерывно возобновляется путем распыления геттера электрич. разрядом в магн. поле); криогенные (газ адсорбируется или конденсируется на рабочих пов-стях, охлажденных до сверхнизких т-р, т.е. ниже 0,5 К). Для получения высокого и сверхвысокого вакуума часто необходимо включать последовательно два ВН, из к-рых один служит для создания предварит. разрежения.

Лит Бакланов Н А, Насосы в химической промышленности, 2 изд, Л, 1977, Молоканов Ю К, Процессы и аппараты нефтегазопереработки, М, 1980, с 70–105, Гельперин Н И, Основные процессы и аппараты химической технологии, кн 1, М, 1981, с 102–33, 169–76, Физический энциклопедический словарь, М, 1983, с 64–66, Рахмилевич З З, Радзин И М, Фарамазов С А, Справочник механика химических и нефтехимических произ-

водств, М., 1985, с. 11, 26 30, 189, 330 40; Рахмилевич З. З., Насосы в химической промышленности, М., 1990. *З. З. Рахмилевич.*

НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРО́ДЫ (предельные углеводороды), орг. соед., углеродные атомы к-рых соединены между собой простыми (ординарными) связями. В статье рассмотрены алифатич. насыщ. углеводороды общей ф-лы C_nH_{2n+2} (алканы, парафины, метановые углеводороды). О циклич. Н.у. см. в ст. *Алициклические соединения.*

Номенклатура. Различают неразветвленные (нормальные) и разветвленные Н.у. Названия первых четырех членов гомологич. ряда – метан, этан, пропан, бутан; названия последующих членов ряда состоят из основы – греч. числительного – и окончания «ан», напр. C_5H_{12} – пентан, C_8H_{18} – октан, $C_{20}H_{42}$ – эйкозан; гексадекан в техн. литературе часто наз. цетаном; для названия углеводородов, имеющих одну или две боковые CH_3-группы при втором атоме углерода цепи, используют соотв. префиксы «изо» и «нео», напр. $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ – изопентан, $(CH_3)_3CCH_3$ – неопентан. Названия разветвленных Н.у. образуют из названия неразветвленных, к-рым соответствует наиб. длинная цепь с обозначением места боковой цепи цифрами. Для Н.у. возможна структурная изомерия (начиная с C_4) и оптическая (начиная с C_7); число возможных изомеров возрастает с увеличением числа атомов С.

Распространение в природе. Осн. источник Н.у. в природе – нефть; фракции нефти 200–430 °С содержат 30–50% (по массе) Н.у. (из них до 60% углеводородов нормального строения); низшие газообразные Н.у. входят в состав прир. газа (до 98% метана) и растворены в нефти; твердые встречаются в виде залежей озокерита, а также образуют восковые покрытия листьев, цветов и семян растений, входят в состав пчелиного воска.

Свойства. Длины связей С—С в Н.у. ~0,154 нм, С—Н ~0,109 нм, угол ССС в газообразном состоянии 109,47°, в кристаллическом – на 2–3° больше.

Низшие Н.у. до бутана и неопентан – газы без цвета и запаха, углеводороды C_5–C_{17} – бесцв. жидкости с характерным «бензиновым» запахом, высшие Н.у. – бесцв. твердые в-ва. Физ. св-ва нек-рых Н.у. приведены в таблице. Т-ры плавления и кипения зависят от размера молекулы и возрастают в гомологич. ряду с увеличением мол. массы. Среди изомеров углеводороды нормального строения имеют наиб. высокие т-ры кипения и плотности. Кристаллич. Н.у. с четным числом атомов С (имеют моноклинную сингонию) плавятся выше, чем соседние члены гомологич. ряда с нечетным числом атомов С (кристаллизуются в ромбич. сингонии); чем симметричнее молекула Н.у., тем выше т-ра плавления. Большинство Н.у. имеют неск. аллотропич. модификаций. Н.у. обладают большой теплотворной способностью; $\Delta H^0_{сгор}$ (МДж/кг) для CH_4 – 56, для C_4H_{10} – 50, для C_8H_{18} – 48, а также характеризуются высоким уд. электрич. сопротивлением. Н.у. практически не раств. в воде и не растворяют ее. В Н.у. раств. галогены, S, P и нек-рые неорг. соли, напр. BF_3, $CoCl_2$, $NiCl_2$. Р-римость Н.у. падает по мере увеличения полярности р-рителя: они хорошо раств. в углеводородах, их галогенопроизводных, в эфирах; хуже – в этаноле и пиридине; мало раств. в метаноле, феноле, анилине, нитробензоле; практически не раств. в глицерине и этиленгликоле.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Название	Формула	Т.пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Метан	CH_4	– 182,48	– 161,49	0,415[а]	–
Этан	C_2H_6	– 183,27	– 88,63	0,546[а]	–
Пропан	C_3H_8	– 187,69	– 42,07	0,5005[б]	1,2898
Бутан	C_4H_{10}	– 138,35	– 0,5	0,5788[б]	1,3326
Изобутан	$(CH_3)_3CH$	– 159,60	– 11,73	0,5572[б]	1,3514[в]
Пентан	C_5H_{12}	– 129,72	36,07	0,6262	1,3575
Изопентан (2-метилбутан)	$(CH_3)_2CHC_2H_5$	– 159,90	27,85	0,6197	1,3537
Неопентан (2,2-диметилпропан)	$(CH_3)_4C$	– 16,55	9.50	0,6135	1,342[б]
Гексан	C_6H_{14}	– 95,32	68,74	0,6594	1,3749
Гептан	C_7H_{16}	– 90,61	98,43	0,6838	1,3876
Октан	C_8H_{18}	– 56,80	125.67	0,7025	1,3974
Нонан	C_9H_{20}	– 51	150.80	0,7176	1,4054
Декан	$C_{10}H_{22}$	– 29,66	174.12	0.7301	1,4102
Гексадекан (цетан)	$C_{16}H_{34}$	18,17	286,79	0,7734	1,4345
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,8	342,7	0.7887[г]	1,4426[г]
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	65,8	446,4	0,8097[г]	1,4536[г]
Гектан	$C_{100}H_{202}$	115,4	–	–	–

[а] При т.кип. [б] В жидком состоянии под давлением. [в] При – 25 °С. [г] Переохлажденная жидкость.

ИК спектры Н.у. имеют характеристич. полосы 2850–3000 $см^{-1}$ (С–Н), 1400–1470 $см^{-1}$ (деформационные колебания связи С—Н в CH_3- и CH_2-группах) и дополнит. слабую полосу CH_3-группы при 1380 $см^{-1}$. Чистые Н.у. не поглощают в УФ области выше 200 нм и поэтому в УФ спектроскопии их часто применяют в качестве р-рителей. В спектре ЯМР хим. сдвиги δ для CH_3-групп 0,9 м.д., для CH_2-групп 1,25 м.д. В масс-спектрах практически всех Н.у. присутствует мол. ион, хотя и малоинтенсивный, и ионы с $m/z = 14n + 1$; наиб. интенсивны пики ионов с m/z 43 и 57.

Н.у. относятся к наим. реакционноспособным орг. соед., однако они не являются химически инертными. При определенных условиях они вступают в р-ции окисления, галогенирования, нитрования, сульфохлорирования и др. Наиб. инертны метан и этан.

Высокотемпературное окисление Н.у. в избытке O_2 приводит к их полному сгоранию до CO_2 и воды и протекает по цепному радикальному механизму. Такое окисление происходит в двигателях всех типов. Низкотемпературное жидкофазное окисление Н.у. O_2 в присут. солей Mn приводит к образованию смеси предельных к-т. Этот процесс используют в пром-сти для получения CH_3COOH из бутана и низкокипящих фракций нефти, а также при произ-ве жирных к-т C_{12}–C_{18} окислением твердых Н.у. При газофазном окислении при низких т-рах образуются спирты, альдегиды, кетоны и к-ты (окислители – соед. переходных металлов); в пром-сти газофазное окисление используется в произ-ве ацетальдегида, метаиола и формальдегида.

Нагревание Н.у. без доступа воздуха выше 450 °С приводит к гомолитич. разрыву связей С—С и образованию олефинов (термич. крекинг). Пром. значение имеет пиролиз легких нефтяных фракций в этилен. В отличие от термического каталитич. крекинг Н.у. протекает по ионному механизму и служит для получения высокооктановых бензинов из более тяжелых фракций нефти. В присут. H_2 под давлением и катализаторов (Ni, Pt) идет гидрогенолиз (гидрокрекинг) с образованием Н.у. меньшей мол. массы. Каталитич. риформинг на Pt/Al_2O_3 приводит к дегидроциклизации Н.у. в ароматич. и циклопентановые углеводороды и сопровождается гидрокрекингом и изомеризацией. При дегидрировании Н.у. на разл. катализаторах при 500–600 °С образуются олефиновые и диеновые углеводороды, в присут. $AlCl_3$ или Pt/Al_2O_3 Н.у. нормального строения изомеризуются в Н.у. с разветвленной углеродной цепью.

Галогены (F, Cl, Br) легко реагируют с Н.у., образуя моно- и полигалогенопроизводные. Иод, как правило, не реагирует. Для хлорирования м.б. использованы SO_2Cl_2, ICl, *трет*-бутилгипохлорит и дихлориодбензол, для фторирования – CoF_3. Хлорирование Н.у. с длинной углеродной цепью сопровождается разрывом связей С—С. Галогенирование Н.у. протекает по радикальному механизму, в сильнокислотных средах (в присут. SbF_5, $AlCl_3$) возможен ионный механизм р-ции.

Нитрование Н.у. HNO_3 или N_2O_4 в газовой фазе приводит к образованию смеси нитропроизводных и протекает по радикальному механизму с разрывом связей С—С (р-ция Коновалова). По ионному механизму протекает нитрование устойчивыми нитроний солями, напр. $NOPF_6^-$ в р-рах HF или HSO_3F. Н.у. вступают в р-ции сульфохлорирования и сульфоокисления; образующиеся соед. используют в синтезе ПАВ. Обработка Н.у. нитрозилхлоридом или смесью

NO и Cl_2 приводит к нитрозоалканам – промежут. продуктам в произ-ве полиамидов. При фосфонилировании смесью PCl_3 и O_2 образуются дихлориды фосфоновых к-т, а при карбоксилировании фосгеном или оксалилхлоридом – ацилхлориды.

Для Н.у. характерно образование клатратных соед. (см. *Газовые гидраты*). Н.у. нормального строения, начиная с гексана, образуют комплексы с мочевиной, что используется в пром-сти при карбамидной депарафинизации нефтепродуктов. Н.у. изостроения образуют аналогичные соед. с тиомочевиной, циклодекстрином и холевой к-той. Низшие газообразные Н.у., особенно под давлением, склонны к образованию клатратных соед. с водой (6 молекул воды), к-рые могут вымерзать на внутр. стенках газопроводов.

Получение. В пром-сти Н.у. получают в составе техн. продуктов или выделяют из них при переработке нефти и прир. газа, а также угля и горючих сланцев. Смесь разл. алканов м.б. получена синтезом на основе CO и H_2. Твердые Н.у. нормального строения получают при депарафинизации масляных дистиллятов нефти (см. *Парафин*); смеси состава C_{36}–C_{55} (см. *Церезин*) – очисткой озокерита.

В лаб. условиях Н.у. получают гидрированием олефинов на катализаторах (Pt, Pd, Ni, Rh); восстановлением галогенопроизводных Н.у. амальгамой Na, гидридами металлов, а также H_2 на $Pd/BaCO_3$; по р-ции Вюрца [в основном симметрич. Н.у. (1)]; гидролизом реактивов Гриньяра (2); окислит. декарбоксилированием к-т (3) (полученные Н.у. содержат на 1 атом углерода меньше, чем исходная к-та). Н.у. образуются также при фотохим. декарбоксилировании первичных карбоновых к-т $Pb(OCOCH_3)_4$ в $CHCl_3$ или электрохим. снитезом Кольбе (4):

$$2RHal + 2Na \rightarrow R{-}R + 2NaHal \quad (1)$$

$$RMgX + H_2O \rightarrow RH + Mg(OH)X \quad (2)$$

$$RCOONa + NaOH \rightarrow RH + Na_2CO_3 \quad (3)$$

$$RCOONa + R'COONa + 2H_2O \rightarrow R{-}R' + H_2 + 2NaOH + 2CO_2 \quad (4)$$

Применение. Н.у. применяют гл. обр. в составе моторных и реактивных топлив, как сырье для хим. и нефтехим. пром-сти; жидкие Н.у. и хлорпроизводные метана и этана используют в качестве р-рителей, твердые (парафин, церезин) – в произ-ве пластмасс, каучуков, синтетич. волокон, моющих средств, а также в пищ. пром-сти, электро- и радиотехнике.

Лит.: Петров Ал. А., Химия алканов, М., 1974; его же, Углеводороды нефти, М., 1984; Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А., Начало органической химии, 2 изд., кн. 1, М., 1974; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981. *А. А. Братков.*

НА́ТРИЕВАЯ СЕЛИ́ТРА, то же, что *натрия нитрат*.

НА́ТРИЙ (от араб. натрун, греч. nitron – природная сода; лат. Natrium) Na, хим. элемент I гр. периодич. системы, ат. н. 11, ат. м. 22,98977; относится к *щелочным металлам*. В природе один стабильный изотоп ^{23}Na. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $4{,}90 \cdot 10^{-25}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $3s^1$; степень окисления +1; энергии ионизации $Na^0 \rightarrow Na^+ \rightarrow Na^{2+}$ 5,13915 и 47,304 эВ; сродство к электрону 0,34 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0; ат. радиус 0,192 нм, ионный радиус 0,116 нм (координац. число 6), 0,153 нм (12).

Содержание Н. в земной коре 2,64% по массе. В гидросфере Н. содержится в виде растворимых солей в кол-вах ок. 2,9% (при общей концентрации солей в морской воде 3,5–3,7%); содержание Н. в морской воде $1{,}5 \cdot 10^{16}$ т. Наличие Н. установлено в атмосфере Солнца и межзвездном пространстве. В природе Н. находится только в виде солей. Важнейшие минералы – галит (каменная соль) NaCl, мирабилит (глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, тенардит Na_2SO_4, чилийская селитра $NaNO_3$, криолит $Na_3[AlF_6]$, трона $NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, бура (тинкал) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, а также прир. силикаты, напр. альбит $Na[AlSi_3O_8]$, нефелин $Na[AlSiO_4]$, содержащие помимо Н. и др. элементы. Соед. Н. входят в состав живых организмов, гл. обр. в виде NaCl.

Так, напр., в плазме крови человека содержание ионов Н. 0,32% по массе, в костях – 0,6%, в мышечных тканях – 0,6–1,5%. Для восполнения естеств. убыли Н. из организма человек ежедневно должен употреблять с пищей 4–5 г NaCl.

Свойства. Н. – серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком. Выше −222 °С устойчива модификация с кубич. решеткой ($a = 0{,}4291$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$); при −222 °С она переходит в гексагон. форму ($a = 0{,}3767$ нм, $c = 0{,}6154$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$). Т. пл. 97,86 °С, т. кип. 883,15 °С; плотн. 0,96842 г/см^3 (19,7 °С), ур-ния температурной зависимости плотности: $d = 0{,}9725 - 20{,}11 \cdot 10^{-4}t - 1{,}5 \cdot 10^{-7}t^2$ г/см^3 (0 – 96,6 °С), $d = 0{,}9501 - 2{,}2976 \cdot 10^{-4}t - 1{,}460 \cdot 10^{-8}t^2 + 5{,}638 \cdot 10^{-12}t^3$ г/см^3 (98 – 1370 °С); C_p^0 28,23 Дж/(моль·К), для газа 20,79 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 2,6 кДж/моль, $\Delta H_{кип}^0$ 88,99 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 107,5 кДж/моль (298,15 К); S_{298}^0 51,30 Дж/(моль·К), для газа S_{298}^0 153,61 Дж/(моль·К); $t_{крит}$ 2733 К, $p_{крит}$ 40,8 МПа, $v_{крит}$ 0,128 см^3/моль; давление насыщ. пара (Па) $1{,}544 \cdot 10^{-5}$ (371,02 К), $1{,}852 \cdot 10^{-4}$ (400 К), $9{,}326 \cdot 10^{-2}$ (500 К), 5,673 (600 К), 103,9 (700 К). В газообразном состоянии Н. состоит из частиц Na и Na_2, содержание Na_2 ($\Delta H_{обр}^0$ для газа 142,3 кДж/моль) увеличивается с ростом т-ры: 0,8% (600 К), 1,3% (650 К), 2,5% (750 К).

Ур-ния температурной зависимости: линейного расширения твердого Н. $l = l_0(1 + 6{,}893 \cdot 10^{-5}t + 0{,}63 \cdot 10^{-7}t^2)$ м; объемного расширения жидкого Н. $v = v_0(1 + 2{,}4183 \times 10^{-4}t + 7{,}385 \cdot 10^{-8}t^2 + 15{,}64 \cdot 10^{-12}t^3)$ м^3; теплопроводности твердого Н. $K = 135{,}6 - 0{,}167t$ Вт/(м·К) (0 – 97 °С), жидкого $K = 93{,}0 - 5{,}81 \cdot 10^{-2}t$ Вт/(м·К) (98 – 1370 °С); $\rho = 4{,}290 + 1{,}993 \cdot 10^{-2}t + 9{,}848 \cdot 10^{-6}t^2$ мкОм·см (0 – 97 °С, твердый Н.), $\rho = 7{,}756 + 2{,}054 \cdot 10^{-2}t + 3{,}481 \cdot 10^{-5}t^2$ мкОм·см (98 – 1100 °С, жидкий Н.); η (Па·с) $6.80 \cdot 10^{-4}$ (100 °С), $2{,}84 \cdot 10^{-4}$ (400 °С), $1{,}49 \cdot 10^{-4}$ (883,15 °С), $\lg \eta$ (Па × × с) $= -4{,}6814 - 0{,}4296 \lg T + 234{,}65/T$ (98 – 500 °С); γ (Н/м) 0,192 (97,86 °С), 0,161 (400 °С), 0,113 (883,15 °С), для жидкого $\gamma = 0{,}202 - 1 \cdot 10^{-4}t$ Н/м. Н. парамагнитен, магн. восприимчивость $+0{,}70 \cdot 10^{-9}$ (293 К). Норм. электродный потенциал −2,714 В, в расплаве −2,4 В.

Хим. активность Н. весьма высока. На воздухе он активно окисляется с пов-сти, в жидком состоянии выше 200 °С загорается. В зависимости от условий Н. может окисляться до *натрия оксида* Na_2O или пероксида Na_2O_2. Энергично реагирует с водой с образованием *натрия гидроксида* NaOH и выделением H_2, при большой пов-сти контакта р-ция идет со взрывом. Н. воспламеняется в атмосфере F_2, в Cl_2 горит при обычной т-ре, с Br_2 реагирует лишь при нагр., с I_2 в обычных условиях не реагирует. Энергично взаимод. с S, Se и Te, образуя халькогениды составов Na_2X, NaX, NaX_2, Na_2X_5. Благородные газы незначительно раств. в твердом и жидком Н., при 200 °С Н. начинает поглощать H_2, образуя весьма гигроскопичный гидрид NaH. С N_2 в электрич. разряде дает нитрид Na_3N или азид NaN_3, с разб. к-тами – соли. В жидком NH_3 Н. легко раств., образуя р-р синего цвета с металлич. проводимостью, содержащий катионы Na^+ и сольватированные электроны; р-римость Н. (г в 100 г NH_3): 34,6 (0 °С), 31,9 (−50 °С), 29,4 (−105 °С). Взаимод. Н. с NH_3 при 300–400 °С или в присут. катализатора при охлаждении до −30 °С получают амид $NaNH_2$.

При 800–900 °С газообразный Н. с С образует карбид (ацетиленид) Na_2C_2. Р-цией Н. с ацетиленом при 98 °С получают NaC≡CH и этилен, при более высоких т-рах – Na_2C_2. С графитом Н. образует соед. включения (см. *Графита соединения*). Об орг. соединениях Н. см. в ст. *Натрийорганические соединения*. Диспергированный Н. реагирует с большинством галогенидов, с органическими (типа CH_2Cl_2, $CHCl_3$) – со взрывом, с галогенидами металлов $MHal_n$ – восстанавливая катион M^{2+}. Дает интерметаллиды с Ag, Au, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, K, Cs; не образует соед. с Ba, Sr, Mg, Li, Zn, Al. Со ртутью Н. образует амальгамы – интерметаллиды состава $NaHg_2$, $NaHg_4$, $NaHg_8$, NaHg, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2, Na_3Hg. Наиб. значение имеют жидкие амальгамы (содержат менее 2,5% по массе

Н.), образующиеся при постепенном введении Н. в Hg, находящуюся под слоем керосина или минер. масла.

Наиб. важным соед. Н. посвящены ст. *Натрия алюминаты, Натрия бораты, Натрия карбонат, Натрия сульфат, Натрия хлорид* и др.

Получение. Н. получают: электролизом расплава NaCl (одновременно производят Cl_2) с добавками KCl, NaF или $CaCl_2$ для снижения т-ры плавления электролита; электролизом расплава NaOH; небольшие кол-ва – разложением азида $2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2$ и др. Электролиз NaCl проводят в электролизерах с диафрагмой; аноды изготовлены из графита, катоды – из Cu или Fe. Очищают Н. от примесей хлоридов, оксидов, Ca, C добавлением в расплавленный Н. смеси $NaOH-Na_2CO_3-NaCl$ или Na_2O_2, обработкой расплава металлич. Li, Ti или сплавом Ti–Zr, низшими хлоридами $TiCl_3$, $TiCl_2$, вакуумной дистилляцией.

Определение. Качественно Н. обнаруживают по характерной желтой окраске пламени его летучими соед. и по наиб. четко выраженным спектр. линиям 589,0 и 589,9 нм. Количественно Н. определяют пламенной фотометрией (вплоть до 0,0002 мг/л), спектр. или гравиметрич. методами. В последнем случае Н. отделяют от др. щелочных элементов в виде хлорида, сульфата или перхлората, чаще – в виде $NaM(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$, где M – Mg, Zn, Mn, Ni, с послед. оксидиметрич. титрованием, а также используют люминесцентное, колориметрич., нефелометрич. (при малых содержаниях Н.) определения. Используют хроматографич., радиометрич. и спектрофотометрич. методы определения Н.

Применение. Н. и его сплавы с K – жидкие теплоносители, в частности в ядерных реакторах. Пары Н. используют для наполнения газоразрядных ламп; сплавы Pb–Na – в произ-ве $Pb(C_2H_5)_4$, для изготовления подшипников. Н. применяют как модификатор алюминиевых и др. сплавов, восстановитель в металлургии (в произ-ве Ti, Zr, Ta), орг. синтезе (как сам Н., так и его амальгама), для получения соед. Na, как катализатор в синтезе бутадиенового каучука. Амальгаму Na используют при получении NaOH высокой чистоты; изотоп ^{24}Na – для радиологич. лечения некоторых форм лейкемии и в диагностич. целях. Изотоп ^{22}Na – позитронный источник.

Мировое произ-во (без социалистич. стран) превышает 300 тыс. т/год (1980).

Хранят Н. под слоем инертной обезвоженной жидкости (керосин, минер. масло и др.), перевозят только в запаянных металлич. сосудах.

Металлич. Н. получил впервые в 1807 Г. Дэви.

Лит. Ситтиг М., Натрий, его производство, свойства и применение, пер. с англ., М., 1961; Foust O. J., Sodium-NaK engineering handbook, v. 1–5, N.–Y.–[a. o.], 1972–1979. См. также лит. при ст. *Литий*.

Л. Ю. Аликберова

НАТРИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Na—C. Сосд. AlkNa – бесцв. неплавкие в-ва, не раств. в углеводородах; ArNa и жирно-ароматич. Н. с. – твердые интенсивно окрашенные в-ва, не раств. в углеводородах, раств. в простых эфирах (иногда с разрывом связи C—O); анион-радикальные Н. с. типа $Na^+[ArH]^{\pm}$ плохо раств. в диэтиловом эфире; $CH{\equiv}CNa$ – слабо окрашенное твердое в-во; C_5H_5Na – бесцв. кристаллы, не раств. в большинстве орг. р-рителей, раств. в ТГФ и жидком NH_3.

Структура Н. с. установлена лишь для нек-рых соед., напр. CH_3Na, по-видимому, тетрамер аналогично CH_3Li; комплекс $C_5H_5Na \cdot L$ [$L = (CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$] представляет собой цепочку из C_5H_5-колец, связанных мостиковыми фрагментами $Na \cdot L$. В р-рах Н. с. связи C – Na обладают значительно бóльшим ионным характером, чем связи C—Li в *литийорганических соединениях*. В зависимости от типа Н. с. и природы среды в р-ре могут присутствовать отдельные ионы R^- и Na^+, сольватно-разделенные и контактные ионные пары, либо существует равновесие между этими формами.

Н. с. очень чувствительны к O_2 воздуха и следам влаги (работают с ними в инертной атмосфере); на воздухе самовоспламеняются, C_5H_5Na обугливается, ArNa при осторожном окислении флуоресцируют. При нагр. без доступа воздуха AlkNa разлагаются с образованием NaH и олефинов; ArNa, $HC{\equiv}CNa$ и C_5H_5Na устойчивы к нагреванию. Н. с. карбоциклического типа RR′C(Na)Hal или o-NaC_6H_4Hal при термич. разложении образуют карбены RR′C; или дегидробензол.

Вода, к-ты, спирты разлагают Н. с. (иногда с возгоранием или взрывом). Н. с. взаимод. с CO_2, давая соли карбоновых к-т, и алкилирующими агентами; эти р-ции протекают с сохранением конфигурации у sp^3-гибридизованного атома C, тогда как р-ции с галогенами протекают с обращением конфигурации. С карбонильными соед. Н. с. реагируют подобно литийорг. и магнийорг. соед. (см. *Гриньяра реакция*), однако в отличие от них AlkNa и ArNa разрывают связь C—O в простых эфирах, напр. $C_2H_5OC_2H_5 + C_2H_5Na \rightarrow C_2H_5ONa + C_2H_4 + C_2H_6$. Н. с. присоединяются по кратным связям, вступают в р-цию переметаллирования, металлируют углеводороды с подвижным атомом водорода, взаимод. с галогенидами металлов с образованием металлоорг. соединений. Анион-радикальные Н. с. типа $Na^+[ArH]^{\pm}$ присоединяют атом H с образованием продуктов восстановления, напр. при гидролизе $C_{10}H_8^-Na^+$ образуется 1,4-дигидронафталин. Для Н. с. характерны карбанионные сигматропные согласованные перегруппировки, напр. $Ph_3CCH_2Na \rightarrow PhCH_2CPh_2Na$. Н. с. образуют комплексы с др. металлоорг. соед., напр. $Na^+[Ph_2Li]^-$, к-рые устойчивы к простым эфирам (в отличие от PhNa).

Н. с. обычно используют в виде суспензий или р-ров в орг. р-рителях, при упаривании к-рых м. б. получены индивидуальные твердые соединения. Осн. способы получения Н. с.: 1) взаимод. RCl с тонкодисперсным Na или амальгамой Na в орг. р-рителях, способ имеет ограниченное применение из-за побочной р-ции Вюрца (по этой же причине не используют RBr и RI), а также из-за возможного загрязнения продуктов NaCl и RCl.

2) Металлирование углеводородов с подвижным атомом водорода действием Na, $NaNH_2$ или другого Н. с. (напр., $C_5H_{11}Na$ или PhNa) по *Шорыгина реакции*: $RH + R'Na \rightleftarrows RNa + R'H$. Равновесие р-ции смещено в сторону образования Н. с. более кислого углеводорода. Иногда р-цию проводят в присут. *трет*-C_4H_9OK или хелатирующих агентов.

3) Р-ция переметаллирования: $R_nM + nNa \rightarrow nRNa + M$ или $R_nM + R'Na \rightarrow nRNa + R'_nM$, где M – менее электроположительный, чем Na, элемент, чаще всего Hg или Sn. Метод используют для синтеза функциональнозамещенных и особо чистых Н. с.

4) Расщепление эфиров или тиоэфиров металлич. Na, напр.: $PhCH_2OPh \xrightarrow{Na} PhCH_2Na$.

5) Присоединение Н. с. к кратным связям, напр.: $Ph_2C{=}CH_2 + C_5H_{11}Na \rightarrow Ph_2CNaCH_2C_5H_{11}$.

6) Взаимод. полиядерных ароматич. углеводородов с металлич. Na, обычно в эфире; при этом образуются парамагн. соед. типа $Na^+[ArH]^{\pm}$ и (или) диамагнитные $[ArH]^{2-}2Na^+$.

Применяют Н. с. в орг. синтезе (менее широко, чем литий- и магнийорг. соед.), напр. в синтезе β, γ-ненасыщ. карбонильных соед., полиацетиленов, др. элементоорг. соед., таких, как фенилсиланы, для превращения сульфонов в сульфиды; в качестве катализаторов анионной полимеризации непредельных соед.; для термостабилизации полимеров; C_5H_5Na и $RC{\equiv}CNa$ – в синтезе циклопентадиенильных и ацетиленовых производных др. элементов.

Лит. Талалаева Т. В., Кочешков К. А., в кн. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, кн. 2, М., 1971; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 1, Oxf. [a. o.], 1982, p. 43–120.

А. С. Перегудов

НА́ТРИЯ АЗИ́Д, см. *Азиды металлов*.

НА́ТРИЯ АЛЮМИНА́ТЫ. Моноалюминат (диоксоалюминат) $NaAlO_2$ – бесцв. кристаллы; существует в двух модификациях: до 470 °C стабилен β-$NaAlO_2$ с ромбич.

решеткой ($a = 0{,}538$ нм, $b = 0{,}522$ нм, $c = 0{,}707$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pna2_1$, плотн. 2,693 г/см^3), выше 470 °С стабилен γ-$NaAlO_2$ с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}532$ нм, $c = 0{,}706$ нм). Т. пл. >1650 °С; C_p^0 73,68 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1133,2 кДж/моль; S^0_{298} 70 Дж/(моль К). Не раств. в этаноле; в воде гидролизуется до $Al(OH)_3$; с водными р-рами MOH (M = K, Na) образует р-римые $M_3[Al(OH)_6]$.

Получают спеканием боксита с содой. Применяют для умягчения и осветления воды, проклеивания бумаги, получения катализаторов на основе глинозема и цеолитов, как протраву при крашении тканей. Промежут. продукт в произве Al_2O_3.

Полиалюминат, известный также как натриевый β-глинозем (поскольку ранее его ошибочно считали модификацией оксида алюминия),– соед. переменного состава $Na_2O \cdot nAl_2O_3$, где $5{,}33 \leqslant n \leqslant 8{,}5$; бесцв. кристаллы с гексагон. слоистой решеткой, соотношение узлов в к-рой отвечает ф-ле гипотетич. соед. $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ($a = 0{,}558$ нм, $c = 2{,}245$ нм, $z = 1$, пространств. группа $P6_3/mmc$). Полиалюминат получают спеканием соли и глинозема, термич. разложением $Na_3[Al(OH)_6]$ или смеси NaOH и Al_2O_3 [$Al(OH)_3$, AlOOH].

Полиалюминат Na обладает высокой катионной проводимостью, в связи с чем керамика на его основе перспективна в качестве твердого электролита разл. электрохим. систем.

Кроме безводных Н. а. известны также соед. состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$ и $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, кристаллизующиеся из алюминатных р-ров.

Лит. Кузнецов С. И., Деревянкин В. А., Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера, М., 1964, Чеботин В. Н., Перфильев М. В., Электрохимия твердых электролитов, М., 1978, с. 41–46, Гуревич Ю. Я., Твердые электролиты, М., 1986

В. П. Данилов

НАТРИЯ АЦЕТАТ CH_3COONa, бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; т. пл. 324 °С; плотн. 1,528 г/см^3; C_p^0 79,9 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −709,32 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −607,70 кДж/моль, $\Delta H_{пл}$ 18 кДж/моль; S^0_{298} 123,1 Дж/(моль·К). Р-римость (г в 100 г) в воде 119 (0 °С), 170,15 (100 °С); плохо раств. в этаноле, диэтиловом эфире. Из водных р-ров кристаллизуется тригидрат – бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; т. пл. 58 °С; плотн. 1,45 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1604 кДж/моль; S^0_{298} 262 Дж/(моль·К). Обезвоживается при 120 °С. Водой гидролизуется. При нагр. до 400 °С образует ацетон, с N_2O_4 – $(CH_3COO)_2O$ и $NaNO_3$, с NaOH при 200 °С – CH_4 и Na_2CO_3, с HCOOH и CH_3COOH – аддукты.

Получают Н. а. взаимод. NaOH или Na_2CO_3 с уксусной к-той или ее эфирами, при сухой перегонке древесины с Na_2CO_3 и др. Н. а. применяют в произ-ве красителей, мыл, уксусного ангидрида, ацетилхлорида, винилацетата, ацетатов Cu и др., как протраву при крашении тканей и дублении кож, мочегонное ср-во в медицине, катализатор поликонденсации, компонент кислых закрепителей в фотографии, буферных р-ров, электролитов в гальванотехнике.

Е. В. Савинкина

НАТРИЯ БОРАТЫ, натриевые соли к-т бора. Св-ва безводных Н. б. и их гидратов приведены соотв. в табл. 1 и 2. Среди безводных Н. б. известны также Na_3BO_3, $Na_4B_2O_5$, $Na_6B_4O_9$ и др., среди гидратов – $Na_2B_5O_7(OH)_3 \cdot 2H_2O$ (минерал эджуррит), $Na_2B_5O_8(OH) \cdot 2H_2O$ (минерал насинит), $Na_4B_{10}O_{16}(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (минерал бириигучит) и др.

Декагидрат тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ (минерал бура, или тинкал) имеет строение $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$; в сухом воздухе постепенно выветривается; т. пл. 60,8 °С (инконгруэнтно, с образованием тетрагидрата). При нагр. на воздухе декагидрат переходит в метастабильный пентагидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ (минерал тинкалконит), имеющий строение $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \times 3H_2O$; гигроскопичен; при поглощении влаги из воздуха превращ. в декагидрат, при нагр. до 136 °С – в тетрагидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (минерал кернит). Тетрагидрат имеет строение $Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$; из водных р-ров кристаллизуется выше ~60 °С. При нагр. до 161 °С тетрагидрат превращ. в дигидрат (минерал метакернит), имеющий строение $Na_2[B_4O_5(OH)_4]$, при 260 °С – в аморфный моногидрат, при 380 °С полностью обезвоживается, давая безводный стеклообразный $Na_2B_4O_7$, к-рый постепенно кристаллизуется.

Тетраборат $Na_2B_4O_7$ имеет метастабильные β (ромбическая) и γ (моноклинная) модификации с т. пл. соотв. 664 и 710 °С; т. кип. 1575 °С (пары обогащены B_2O_3); при охлаждении расплав легко образует стекла с плотн. 2,36 г/см^3; в присут. паров воды испаряется в виде $NaBO_2 + HBO_2$; расплав легко растворяет оксиды металлов; гигроскопичен, р-римость в воде 3,1% (25 °С), 9,5% (50 °С). Водные р-ры $Na_2B_4O_7$ обладают буферными св-вами. Р-римость $Na_2B_4O_7$ при 25 °С в этаноле – 0,05%, ацетоне – 0,006%, не раств. в диэтиловом эфире, глицерине, в метаноле раств. с образованием борорг. соединений.

Получают $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ перекристаллизацией прир. буры или кернита, взаимод. прир. боратов – боронатрокальцита, ашарита и т. п. (см. *Бораты неорганические*) – с Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ при нагр., действием Na_2CO_3 на H_3BO_3, CO_2 на р-р $NaBO_2$. Бура – сырье для получения H_3BO_3 и др. соед. B; компонент флюсов для сварки и пайки металлов, шихты для глазурей, эмалей, стекла и керамики, моющих ср-в, электролитов для осаждения Ni и др. металлов; протрава при крашении, антисептик, консервирующее ср-во для обработки кож, пропитки древесины; микрокомпонент удобрений; реагент при получении гербицидов, ингибиторов коррозии, антифризов, изоляц. материалов, крахмала и клеев. Мировое произ-во 1,5 млн. т/год (1977).

Метаборат натрия $NaBO_2$ кристаллизуется из водных р-ров (содержащих небольшой избыток NaOH) в виде гидратов с 4 (ниже 58 °С) или с 2 (58–112 °С) молекулами воды; в интервале от 112 °С до т-ры кипения насыщ. р-ра (120,2 °С) кристаллизуется $NaBO_2 \cdot 0{,}5H_2O$, к-рый обезвоживается при 306 °С. Известны также моногидрат и гидрат $Na_3[B_3O_5(OH)_2]$. Тетрагидрат $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ образует кристаллы триклинной сингонии с плотн. 1,743 г/см^3; $N_p = 1{,}443$, $N_m = 1{,}467$, $N_g = 1{,}480$. Для безводного $NaBO_2$ известна также метастабильная модификация с т. пл. 934 °С; испаряется без разложения; т. кип. 1434 °С; р-римость в воде 20,2% (20 °С), 39% (60 °С), 55% (100 °С), легко образует пересыщ. р-ры; не гигроскопичен; р-римость в этиленгликоле 6,98% (25 °С), в этаноле и эфире не растворяется. Получают $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ действием NaOH на $Na_2B_4O_7$ или Na_2CO_3 на $Ca(BO_2)_2$. Используют как исходное в-во для получения пербората Na и др. соед. B, боросиликатных

Табл. 1 – ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗВОДНЫХ БОРАТОВ НАТРИЯ

Показатель	Метаборат α-$NaBO_2$	Тетраборат α $Na_2B_4O_7$	Триборат β-NaB_3O_5	Октаборат α-$Na_2B_8O_{13}$
Сингония	Тригональная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Параметры решетки				
a, нм	1,1925	0,65445	0,8990	0,6507
b, нм	–	0,86205	1,1033	1,7796
c нм	0,6439	1,04855	1,2107	0,8377
α, град	–	93,279	–	–
β, град	–	94,870	90,50	96,34
γ, град	–	90,843	–	–
Число формульных единиц в ячейке	18	4	6	4
Пространств. группа	$R\bar{3}c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Плотн., г/см^3	2,462	2,279	2,2	2,32
Т. пл., °С	966	742	765	816
C_p^0, Дж/(моль К)	66,0	186,8	243,5	302
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−976	−3289	−4604	−5911
S^0_{298}, Дж/(моль К)	73,5	189,5	232,2	277
N_p*	1,46	1,471	–	–
N_m*	–	1,493	–	–
N_g*	1,57	1,528	–	–

* N_p, N_m и N_g – соотв. меньший, средний и больший показатели преломления.

Табл. 2.–ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ БОРАТОВ НАТРИЯ

Показатель	$NaBO_2 \cdot 2H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	$Na_4B_{10}O_{17} \cdot 7H_2O$	$NaB_3O_5 \cdot 2H_2O$	$NaB_3O_8 \cdot 5H_2O$
Сингония	*Триклинная*	*Моноклинная*	*Тригональная*	*Моноклинная*	*Триклинная*	*Моноклинная*	*Моноклинная*
Параметры решетки:							
a, нм	0,678	1,18790	1,109	0,70172	0,8598	1,8454	1,1119
b, нм	1,058	1,06440	–	0,91582	0,9570	0,9895	1,6474
c, нм	0,588	1,22012	2,107	1,56774	0,6576	0,6322	1,3576
α, град	91,5	–	–	–	102,75	–	–
β, град	122,5	108,617	–	108,861	107,50	104,33	112,83
γ, град	89,0	–	–	–	71,52	–	–
Число формульных единиц в ячейке	8	4	9	4	1	8	16
Пространств. группа	–	*C2/c*	*R*32	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	*C2/c*	*C2/c*
Плотн., г/см³	1,905	1,705	1,88	1,903	2,053	2,030	1,713
N_p	1,439	1,446	1,401	1,445	–	–	–
N_m	1,473	1,468	–	1,473	–	–	–
N_g	1,484	1,472	1,474	1,488	–	–	–

стекол, как компонент гербицидов и антифризов. Гидраты $Na_2B_4O_7$ и $NaBO_2$, а также вяжущие материалы из них перспективны для защиты от нейтронного излучения.

Пентаборат NaB_5O_8 кристаллизуется из водных р-ров в виде пентагидрата (минерал сборгит), имеющего строение $Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$; при нагр. в водном р-ре он превращ. при 106 °С в тетрагидрат, а при нагр. на воздухе при 117 °С – в дигидрат. Последний при 308 °С переходит в моногидрат, к-рый обезвоживается при 350 °С; р-римость пентабората в воде (для безводной соли) 10,6% (20 °С), 21,8% (50 °С), 50,3% (100 °С); т. кип. насыщ. р-ра 109,6 °С; не раств. в спирте. Получают $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$ взаимод. $Na_2B_4O_7$ с B_2O_3 или H_3BO_3 или бората Са с Na_2CO_3 и CO_2. Используют для получения др. соед. В, как дефолиант для хлопка, гербицид, пропитку для огнестойких тканей, микрокомпонент удобрений.

Лит.: Ткачев К.В., Плышевский Ю.С., Технология неорганических соединений бора, Л., 1983. *П. И. Федоров.*

НА́ТРИЯ БОРОГИДРИ́Д (тетрагидридоборат натрия) $NaBH_4$, бесцв. кристаллы с кубич. гранецентрир. решеткой ($a = 0{,}6164$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); ниже −80 °С переходит в тетрагон. модификацию ($a = 0{,}4354$ нм, $c = 0{,}5907$ нм); т. пл. 505 °С (с разл.); плотн. 1,074 г/см³; C_p^0 2,3 кДж/(кг·К); $\Delta H_{обр}^0$ −190 кДж/моль, ΔG_{298}^0 −119,5 кДж/моль; S_{298}^0 101,4 Дж/(моль·К). Хорошо раств. в полярных р-рителях, не раств. в диэтиловом эфире, диоксане, углеводородах; р-римость (г в 100 г): в воде – 40,6 (0 °С), 56 (25 °С), в жидком NH_3 – 99 (−22,5 °С), гидразине – 25,4 (25 °С), ТГФ – менее 0,1, ДМСО – 5,8 (25 °С), ДМФА – 18, этаноле – 4,0 (20 °С, с медленным разложением). В водных р-рах Н. б. постепенно гидролизуется, образуя Na_3BO_3 и H_2, в щелочных р-рах гидролиз замедляется, в кислых – значительно ускоряется; в присут. орг. к-т, солей переходных металлов скорость гидролиза резко увеличивается. Из воды ниже 36,3 °С Н. б. кристаллизуется в виде дигидрата $NaBH_4 \cdot 2H_2O$, выше этой т-ры – в виде безводной соли. В системе $NaBH_4 - NH_3$ образуются аммиакаты $NaBH_4 \cdot nNH_3$, где $n = 3$, 4, 5, конгруэнтно плавящиеся соотв. при −16 и −20,6 °С. Гидразин, ДМФА, пиридин также образуют с Н. б. сольваты.

По хим. св-вам Н. б. – типичный представитель *борогидридов металлов*. Окисление Н. б. на воздухе начинается при 300 °С, при этом образуются вода и $NaBO_2$. Кристаллический Н. б. с хлоридами металлов в зависимости от их природы взаимод. с образованием соответствующего борогидрида или диборана и металла (или гидрида) либо борида. В неводных р-рителях Н. б. реагирует с галогенидами металлов I, II, III гр. и лантаноидов с образованием борогидридов; борогидриды переходных металлов образуются в присут. комплексообразователя (напр., R_3P).

Получают Н. б. взаимод. NaH или Na и H_2 с разл. соед. В:

$$4NaH + BX_3 \rightarrow NaBH_4 + 3NaX$$

$$4Na + 2H_2 + BX_3 \rightarrow NaBH_4 + 3NaX$$

$$X = OCH_3, Cl, 0{,}5O$$

Др. группа способов основана на использовании диборана, напр.:

$$3NaOCH_3 + 2B_2H_6 \rightarrow 3NaBH_4 + B(OCH_3)_3$$

$$2NaH + B_2H_6 \rightarrow 2NaBH_4$$

Н. б. используют как селективный восстановитель в орг. (для восстановления групп C=O, C=N, NO_2, напр. при пром. произ-ве антибиотиков, витаминов, стероидных препаратов) и неорг. синтезе, для получения бороводородов, борогидридов и гидридов др. металлов, катализаторов гидрирования, для нанесения металлич. покрытий на разл. пов-сти из водных р-ров, как порообразователь для пластиков.

Н. б. токсичен при приеме внутрь, раздражает кожу. Особенно опасна пыль Н. б. Раздражают кожу также р-ры Н. б. в жидком NH_3, аминах и др.

Лит.: Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С., Химия гидридов, Л., 1969; Мальцева Н.Н., Хаин В.С., Борогидрид натрия, М., 1985. *А. И. Горбунов, П. А. Сторожеико.*

НА́ТРИЯ БРОМИ́Д NaBr, бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0{,}59772$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 747 °С; плотн. 3,21 г/см³; C_p^0 51,38 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ −361,16 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 217 кДж/моль (0 К), $\Delta H_{пл}^0$ 26,23 кДж/моль; S_{298}^0 86,93 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт. ст.) = $= -12100/T + 20{,}39 + 3{,}0 \lg T$ (298–1028 К), $\lg p$(мм рт. ст.) $= -1037{,}7/T + 20{,}691 + 3{,}529 \lg T$ (1270–1443 К); в насыщ. паре Н. б. при 747 °С содержится ок. 28 молярных % димера. Гигроскопичен. Р-римость (г в 100 г): в воде – 80,1 (0 °С), 94,6 (25 °С), 117,8 (60 °С) (ΔH^0 растворения для бесконечно разб. р-ра −0,640 кДж/моль); в этаноле – 2,45 (0 °С), 2,32 (20 °С); метаноле – 17,3 (0 °С), 16,8 (20 °С); глицерине – 38,7 (20 °С). Раств. также в пиридине, жидком NH_3, плохо – в ацетоне. Ниже 50,6 °С из водного р-ра кристаллизуется дигидрат – бесцв. кристаллы моноклинной сингонии ($a = 0{,}6757$ нм, $b = 1{,}0431$ нм, $c = 0{,}6573$ нм, $\beta = 113{,}49°$, $z = 4$, пространств. группа $P2_1/a$); C_p^0 36,34 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ −951 кДж/моль; S_{298}^0 175 Дж/(моль·К); выше 50 °С обезвоживается. С F_2 и Cl_2 образует соотв. NaF и NaCl, с B_2O_3 – BBr_3. Выделены аддукты, напр. $NaBr \cdot AlBr_3$, $NaBr \cdot ScBr_3$.

Получают Н. б. действием Br_2 на р-ры NaOH в присут. NH_3, обменной р-цией между $FeBr_2$ и Na_2CO_3 или $CaBr_2$ и Na_2SO_4. Применяют как оптич. материал, седативное ср-во в медицине, для изготовления фотоэмульсий и как противовуалирующую добавку к проявителю. *Е. В. Савинкина.*

НА́ТРИЯ ГИДРОКАРБОНА́Т, см. *Натрия карбонат.*

НА́ТРИЯ ГИДРОКСИ́Д (каустическая сода) NaOH, бесцв. кристаллы; до 299 °С устойчива ромбич. модификация ($a = 0{,}33994$ нм, $c = 1{,}1377$ нм), выше 299 °С – моноклинная; ΔH^0 полиморфного перехода 5,85 кДж/моль; т. пл. 323 °С, т. кип. 1403 °С; плотн. 2,02 г/см³; C_p^0 59,54 Дж/(моль·К);

$\Delta H^0_{обр}$ −425,88 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 239,335 кДж/моль (0 К); $\Delta H^0_{пл}$ 7,8 кДж/моль; S^0_{298} 64,43 Дж/(моль·К). Показатели преломления: меньший $N_p = 1{,}457$, средний $N_m = 1{,}470$, больший $N_g = 1{,}472$. Р-римость (% по массе): в воде – 52,2 (20 °С), метаноле – 23,6 (28 °С), этаноле – 14,7 (28 °С); ΔH^0 растворения для бесконечно разб. водного р-ра −44,45 кДж/моль; водные р-ры имеют сильнощелочную реакцию. Н. г. поглощает из воздуха CO_2, образуя Na_2CO_3. В жидком NH_3 практически не растворяется. Из водных р-ров при 12,3–61,8 °С кристаллизуется моногидрат (сингония ромбич.; т. пл. 65,1 °С; плотн. 1,829 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ −734,96 кДж/моль), а в интервале от −28 до −24 °С – гептагидрат, от −24 до −17,7 °С – пентагидрат, от −17,7 до −5,4 °С – тетрагидрат (α-модификация), а при −5,4 – 12,3 °С – $NaOH \cdot 3{,}5H_2O$ (т. пл. 15,5 °С); известен также метастабильный β-$NaOH \cdot 4H_2O$. Выше 61,8 °С кристаллизуется безводная соль.

Н. г. – сильное основание, относится к *щелочам*. Со спиртами образует алкоголяты. Расплавленный Н. г. раств. Na и NaH. Разрушает материалы орг. происхождения (бумагу, кожу и др.).

Получают Н. г.: электролизом р-ров NaCl (с одновременным получением Cl_2) с использованием твердых электродов и проточного электролита (60–90 °С) либо ртутного катода (до 70 °С); взаимод. горячего р-ра Na_2CO_3 с $Ca(OH)_2$; р-цией $Ba(OH)_2$ с р-ром Na_2SO_4. Применяют: для очистки нефти, масел; в произ-ве бумаги, мыла, искусств. волокон и др.; как осушающий агент для газов и мн. орг. жидкостей; водные р-ры – электролиты в воздушно-цинковых элементах.

Вызывает тяжелые ожоги кожи и слизистых оболочек; ПДК в воздухе 0,5 мг/м³. *Н. С. Рукк.*

НА́ТРИЯ ГИПОХЛОРИ́Т [оксихлорат(I) натрия] NaClO, бесцв. кристаллы; нестабилен. Известен в виде гидратов с 1, 2,5 и 5 молекулами H_2O. Содержит 95,2% активного хлора (кол-во Cl_2, выделяющегося при взаимод. с HCl). Моногидрат $NaClO \cdot H_2O$ быстро разлагается выше 60 °С, ок. 70 °С взрывает. $NaClO \cdot 2{,}5H_2O$ имеет т. пл. 57,5 °С. Наиб. устойчив пентагидрат $NaClO \cdot 5H_2O$ – кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}808$ нм, $b = 1{,}606$ нм, $c = 0{,}533$ нм, $z = 4$); т. пл. 24,4 °С; плотн. 1,574 г/см³; в бесконечно разб. водном р-ре $\Delta H^0_{обр}$ −350,4 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −298,7 кДж/моль. Р-римость в воде (г в 100 г): 26 (−10 °С), 29,5 (0 °С), 38 (10 °С), 82 (25 °С), 100 (30 °С). Негигроскопичен, однако на воздухе быстро переходит в жидкое состояние из-за разложения.

В водном р-ре Н. г. также неустойчив, при обычной т-ре распадается на 0,085% в сутки, хлориды щелочных металлов и ионы тяжелых металлов ускоряют распад, добавки $MgSO_4$, Na_2SiO_3, H_3BO_3, а также NaOH – замедляют, наиб. устойчив р-р с pH > 11. При комнатной т-ре р-р с содержанием 250 г/л Н. г. теряет половину активного хлора за 5 мес, 100 г/л – за 7 мес, 50 г/л – за 2 года, а 25 г/л – за 5–6 лет. Н. г. – сильный окислитель (см. *Гипохлориты*).

Пентагидрат Н. г. получают упариванием водного р-ра до концентрации 50%, суспензию фильтруют, фильтрат охлаждают до 10–15 °С и отделяют выпавшие кристаллы на центрифуге. Вакуумным обезвоживанием получают низшие гидраты Н. г. Пром-сть выпускает щелочные водные р-ры Н. г., наиб. распространенный способ их получения – хлорирование р-ра каустич. (NaOH) или кальцинир. соды (Na_2CO_3) при т-ре не выше 35 °С; применяют также обменные р-ции солей Na с $Ca(ClO)_2$ и электролиз NaCl в водных р-рах. Объем годового произ-ва р-ра Н. г. в Японии 400 тыс. т (в расчете на 80%-ный р-р). Н. г. применяют как дезинфицирующее ср-во, в частности для очистки воды, для отбеливания тканей, бумаги, безусадочной обработки шерстяных изделий, при хлорировании и окислении орг. соединений.

В. Я. Росоловский.

НА́ТРИЯ ИОДИ́Д NaI, бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0{,}64728$ нм при 26 °С, $z = 4$, пространств. группа $Fm\,3m$); т. пл. 661 °С, т. кип. 1307 °С; плотн. 3,6714 г/см³ (22 °С); C^0_p 52,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 23,68 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 201,3 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{обр}$ −289,63 кДж/моль; S^0_{298} 98,6 Дж/(моль·К); показатель преломления 1,774. Насыщ. пар Н. и. при 661 °С содержит 27% димерных молекул. Во влажном состоянии и на свету Н. и. постепенно разлагается с выделением I_2. Р-римость (% по массе) при 25 °С: в воде – 64,76 (ΔH^0 растворения для бесконечно разб. р-ра −7,57 кДж/моль), метаноле – 44,61, этаноле – 30,23, ацетоне – 28,5. Из водных р-ров в интервале от −13,5 до 65,5 °С кристаллизуется дигидрат (триклинная сингония, $a = 0{,}7146$ нм, $b = 0{,}7169$ нм, $c = 0{,}6029$ нм, $\alpha = 98{,}07°$, $\beta = 115{,}02°$, $\gamma = 63{,}04°$, $z = 2$, пространств. группа $P1$, плотн. 2,448 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ −882,8 кДж/моль, обезвоживается при 68,9 °С), в интервале от −31,5 до −13,5 °С – пентагидрат, а выше 65,5 °С – безводная соль. В системах NaI–PbI_2, NaI–LaI_3, NaI–TeI_4 и др. образуются эвтектики, в системе NaI–RbI – непрерывный ряд твердых р-ров, NaI–NdI_3 и NaI–SmI_3 – инконгруэнтно плавящиеся соед. $7NaI \cdot NdI_3$ и $3NaI \cdot SmI_3$. Н. и. окисляется H_2O_2, HNO_3, $KMnO_4$ и др. до I_2 в кислой среде, до IO_3^- (в случае сильного окислителя) в нейтральной или щелочной среде. С NH_3 образует $NaI \cdot 4NH_3$, с SO_2 – $NaI \cdot 4SO_2$.

Н. и. получают взаимод. I_2 или иодо-воздушной смеси с р-рами NaOH с послед. восстановлением образовавшегося $NaIO_3$ сероводородом, H_2O_2 или др., р-цией NaOH, Na_2CO_3 или Na_2SO_3 с HI, Fe_3I_8 или FeI_2. Н. и. – лек. ср-во в медицине и ветеринарии, сцинтиллятор, компонент электролита в хим. источниках тока и электрохим. преобразователях. *Н. С. Рукк.*

НА́ТРИЯ КАРБОНА́Т (кальцинир. сода) Na_2CO_3, бесцв. кристаллы; до 350 °С существует α-модификация (см. табл.), в интервале 350–479 °С – β с моноклинной кристаллич. решеткой, а выше 479 °С – гексагон. модификация γ ($a = 0{,}5215$ нм, $c = 0{,}6584$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3mc$); ΔH^0 переходов α ⇄ β и β ⇄ γ соотв. 0,80 и 2,1 кДж/моль; т. пл. 858 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 28 кДж/моль. Гигроскопичен. Р-римость в воде 17,69% по массе (20 °С); ΔH^0 растворения для бесконечно разб. р-ра −26,65 кДж/моль; р-ры имеют сильнощелочную р-цию. Ниже 32 °С из водных р-ров кристаллизуется декагидрат, в интервале 32–35 °С – гексагидрат, выше 35 °С – моногидрат, а выше 112,5 °С – безводная соль.

В природе Н. к. встречается в виде грунтовых рассолов, рапы в озерах и минералов – натрона $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, термонатрита $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, троны $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \times 2H_2O$. В СССР мощность месторождений природного Н. к. ок. 4 млн. т. Крупные запасы Н. к. сосредоточены в США, Канаде, Кении, Мексике, ЮАР и др.

Осн. кол-во Н. к. получают аммиачно-хлоридным способом (способ Сольвэ): естественный или искусственно приготовленный рассол NaCl очищают от примесей Ca и Mg действием Na_2CO_3 и $Ca(OH)_2$, насыщают NH_3, а затем подвергают карбонизации в барботажных колоннах; осн. р-ция:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Прокаливанием $NaHCO_3$ получают Na_2CO_3. Н. к. добывают также из прир. залежей, соляных рассолов. Применяют: как компонент шихты в произ-ве стекла; для получения мыла и др. моющих ср-в, гидроксида Na и др. соед. Na; при варке целлюлозы; для обработки бокситов в произ-ве Al; для нейтрализации кислых компонентов при очистке нефтепродуктов; для получения пигментов, напр. Fe_2O_3 из $FeCl_3$. ПДК в воздухе 2 мг/м³.

Гидрокарбонат (питьевая, или пищевая, сода) $NaHCO_3$ – бесцв. кристаллы; разлагается при 100–150 °С; р-римость (% по массе): в воде – 8,8 (20 °С), 14,1 (60 °С); этаноле – 1,18 (15,5 °С). Получают насыщением CO_2 водного р-ра Н. к. Применяют как источник CO_2 при выпечке хлеба и изготовлении кондитерских изделий; в произ-ве безалкогольных напитков, искусств. минер. вод, компонент огнетушащих составов; как лек. ср-во.

Лит.: Баталин Ю. В., Урасин М. А., Шамайский И. Л., Сульфат натрия и природная сода, М., 1969. *Н. С. Рукк.*

СВОЙСТВА КАРБОНАТА И ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

Показатель	α-Na_2CO_3	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	$NaHCO_3$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбич.	Ромбич.	Моноклинная
Параметры решетки:					
a, нм	0,8907	1,2754	1,448	1,072	0,751
b, нм	0,5239	0,9009	1,950	0,5249	0,970
c, нм	0,6043	1,260	0,7016	0,6469	0,353
угол, град	101,35	115,85	–	–	93,31
Число формульных единиц в ячейке	4	4	8	4	4
Пространств. группа	$C2$ или Cm	C_2	$Pbca$	$Pca2_1$	$P2_1/c$
Плотн., г/см^3	2,509 (25 °C)	1,44 (16 °C)	1,51 (20 °C)	–	2,159 (20 °C)
C_p^0, Дж/(моль·К)	112,30	550,32	418,4	145,6	88,2
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	135,00	564,00	426,8	168,15	101,3
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	– 1129,19	– 4070,03	– 3200,3	– 1430,01	– 947,68

НА́ТРИЯ НИТРА́Т (натриевая селитра, чилийская селитра) $NaNO_3$, бесцв. кристаллы; до 276 °C устойчива α-модификация гексагон. сингонии ($a = 0{,}50696$ нм, $b = 1{,}6829$ нм, пространств. группа $P3c$), при 276–306,6 °C – разупорядоченная β-модификация. Т. пл. 306,6 °C; плотн. 2,26 г/см^3; C_p^0 93,0 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 15,09 кДж/моль (579,6 К), $\Delta H_{возг}^0$ 184 кДж/моль (0 К), $\Delta H_{обр}^0$ –467,7 кДж/моль; S_{298}^0 116,4 Дж/(моль·К). Выше 380 °C начинает разлагаться до $NaNO_2$ и O_2, конечные продукты разложения – Na_2O, NO_2, NO, O_2, в небольшом кол-ве – N_2. Р-римость (г в 100 г): в воде – 72,7 (0 °C), 87,6 (20 °C), 124,7 (60 °C), 176 (100 °C); при 25 °C в этаноле – 0,036, метаноле – 0,41, пиридине – 0,35; ΔH^0 растворения для бесконечно разб. водного р-ра 20,59 кДж/моль; т. кип. насыщ. водного р-ра 119 °C.

В природе Н. н. встречается в виде минерала чилийской селитры (нитронатрит).

Получают Н. н. поглощением нитрозных газов (смесь NO и NO_2) р-ром Na_2CO_3 или NaOH либо обменным взаимод. $Ca(NO_3)_2$ с Na_2SO_4, а также из прир. залежей методами противоточной кристаллизации и вышелачивания. Применяют как удобрение, в произ-ве солей Na и нитритов, как компонент закалочных ванн в металлообрабатывающей пром-сти, теплоаккумулирующих составов, окислитель в ВВ, в ракетных топливах, пиротехн. составах, в произ-ве стекла, как компонент жидких солевых хладагентов (селитряной смеси), консервант пищ. продуктов. См. также *Нитраты неорганические*.

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, ч. 2, Л., 1974.

П. М. Чукуров.

НА́ТРИЯ НИТРИ́Т $NaNO_2$, бесцв. или слегка желтоватые кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0{,}538$ нм, $b = 0{,}5566$ нм, $c = 0{,}355$ нм, пространств. группа $Im2m$); т. пл. 284 °C; плотн. 2,17 г/см^3; C_p^0 69 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –354,6 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 14,94 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 190 кДж/моль; S_{298}^0 106 Дж/(моль·К). Выше 320 °C разлагается до NO, NO_2, N_2 и Na_2O. Р-римость в воде (г в 100 г): 73 (0 °C), 85,5 (25 °C), 112,3 (60 °C), 160 (100 °C); ΔH^0 растворения для бесконечно разб. р-ра 14,0 кДж/моль; т. кип. насыщ. р-ра (68,7% по массе) 128 °C. Водные р-ры имеют вследствие гидролиза слабую щелочную р-цию. Н. н. хорошо раств. в водных р-рах NH_3 и пиридине. В слабокислой и нейтральной средах Н. н. восстанавливается до NO, в кислой – может окисляться до $NaNO_3$. Твердый Н. н. и его водные р-ры не окисляются O_2 воздуха. В кислой среде Н. н. способен диазотировать первичные амины, реагировать с амидами, аммониевыми солями и др. азотсодержащими орг. соединениями. Образует двойные нитриты, напр. $2NaNO_2 \cdot Ca(NO_2)_2$, комплексные, напр. $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Н. н. получают абсорбцией нитрозных газов (смесь NO и NO_2) р-рами Na_2CO_3 или NaOH при атмосферном или повышенном давлении с послед. кристаллизацией, в лаборатории – по р-ции $NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO$. Применяют Н. н. в произ-ве азокрасителей, как ускоритель твердения бетона, консервант в пищ. пром-сти, замедлитель коррозии, компонент жидких солевых хладагентов (селитряной смеси), сосудорасширяющее ср-во, при извлечении иода из нефтяных буровых вод, при термич. закалке металлов. Временно допустимая концентрация в атм. воздухе 0,005 мг/м^3, в воде водоемов 3,5 мг/л.

П. М. Чукуров.

НА́ТРИЯ ОКСИБУТИРА́Т (γ-гидроксибутират натрия, оксибат) $HOCH_2CH_2CH_2COONa$, мол. м. 126,04; бесцв. кристаллы; т. пл. 193 °C; хорошо раств. в воде, неск. хуже – в этаноле. Получают взаимод. γ-бутиролактона с NaOH. Н. о. – синтетич. аналог естеств. метаболита мозга γ-аминомасляной к-ты. Угнетает центр. нервную систему; в малых дозах оказывает легкое успокаивающее действие, в больших – вызывает сон, не сопровождающийся, однако, угнетением дыхания и кровообращения, в отличие от действия др. ср-в для наркоза. Препарат повышает устойчивость мозга, сетчатки, сердца, печени, почек к кислородному голоданию, уменьшает влечение к алкоголю и ослабляет явления алкогольной абстиненции.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 1, М., 1984, с. 120–22.

Р. У. Островская.

НА́ТРИЯ ОКСИ́Д Na_2O, бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0{,}556$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); при 750 °C эта модификация (α) переходит в кубич. модификацию β; при 970 °C β-Na_2O превращ. в кубич. модификацию γ. Т. пл. 1132 °C (в инертной атмосфере), плавление сопровождается сублимацией Н. о., к-рый в газообразном состоянии частично диссоциирует на Na и O_2; для α-Na_2O: плотн. 2,37 г/см^3, C_p^0 69,0 Дж/(моль·К), $\Delta H_{обр}^0$ –414,8 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ –376,1 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 36,0 кДж/моль, S_{298}^0 75,3 Дж/(моль·К). Н. о. с водой образует NaOH, с серой – Na_2S и Na_2SO_4, с CO_2 – Na_2CO_3, с аммиаком – $NaNH_2$ и NaOH, с водородом – NaH и NaOH, с хлором – Na_2O_2 и NaCl. При нагр. на воздухе до 400 °C Н. о. превращ. в Na_2O_2.

Чистый Н. о. получить непосредств. окислением Na нельзя, т. к. одновременно образуется Na_2O_2, к-рый восстанавливается до Na_2O в присут. избытка Na с большим трудом. Н. о. всегда содержится в виде примеси в Na_2O_2, образующемся при горении Na на воздухе. Для получения чистого Na_2O используют след. р-ции, протекающие при нагр.:

$$5NaN_3 + NaNO_3 \rightarrow 3Na_2O + 8N_2$$

$$2NaOH + 2Na \rightarrow 2Na_2O + H_2$$

$$3NaN_3 + NaNO_2 \rightarrow 2Na_2O + 5N_2$$

$$2NaNO_2 + 6Na \rightarrow 4Na_2O + N_2$$

Хранить Na_2O лучше всего в безводном бензоле. Н. о. – реактив для разл. синтезов.

Б. Д. Степин.

НА́ТРИЯ ПЕРОКСИ́Д Na_2O_2, бесцв. кристаллы, техн. Н.п. слабо-желтого цвета из-за примеси NaO_2. До 512 °C существует β-Na_2O_2 с гексагон. кристаллич. решеткой ($a = 0{,}6208$ нм, $c = 0{,}4469$ нм, $z = 3$, пространств. группа $P\bar{6}2m$), выше 512 °C устойчив α-Na_2O_2, ΔH перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 5,36 кДж/моль; плотн. 2,61 г/см^3; C_p^0 89 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 17 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ –512 кДж/моль; S_{298}^0 94 Дж/(моль·К). Н. п. начинает терять кислород при 311–400 °C, бурно разлагается при 540 °C. Раств. в воде с образованием NaOH, H_2O_2 и O_2. Образует кристаллогидраты

$Na_2O_2 \cdot nH_2O$, где $n = 2,4,8$, $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. С влагой воздуха и CO_2 реагирует, давая NaOH, Na_2CO_3 и O_2, с N_2O_4 при 20 °С – $NaNO_3$, с NO – $NaNO_2$, с SO_2 – Na_2SO_4. Н. п.– сильный окислитель.

Получают Н. п. окислением расплавл. Na кислородом воздуха, очищенного от CO_2 и высушенного. Применяют Н. п. для регенерации воздуха ($Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + + 1/2O_2$) в подводных лодках и дыхат. приборах изолирующего типа, водные р-ры – для отбеливания бумаги, тканей, целлюлозы; в аналит. химии – для перевода тугоплавких оксидов в растворимое состояние путем сплавления с Н. п.

Н. п. огнеопасен в присут. орг. в-в.

Лит.: Вольнов И. И., Пероксидные соединения щелочных металлов, М., 1980. *Е. В. Савинкина.*

НА́ТРИЯ ПЕРОКСОБОРА́Т (тетрагидроксодипероксодиборат динатрия, перборат натрия) $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$. Образует гекса- и тетрагидраты $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot nH_2O$, где n – соотв. 6 и 4. Гексагидрат – бесцв. кристаллы с триклинной решеткой; т. пл. 63,5 °С; плотн. 1,731 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ –4230 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления водяного пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = 12,19–3286/T (298–318 К). Р-римость в воде (г в 100 г): 2,56 (20 °С), 3,20 (25 °С), 13,4 (50 °С). Выше 50 °С полностью обезвоживается, безводный Н. п. экзотермически распадается с выделением O_2 ок. 160 °С. В водном р-ре Н. п. подвергается обратимому гидролизу с образованием H_2O_2 и $[B(OH)_4]^-$. О хим. св-вах см. *Пероксобораты.*

Тетрагидрат – кристаллы с триклинной решеткой; т. пл. 81,7 °С; плотн. 1,860 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ –3658 кДж/моль. Р-римость в воде (г в 100 г): 2,18 (20 °С), 2,67 (25 °С), 7,0 (50 °С); ниже 15 °С метастабилен, в контакте с насыщ. водным р-ром более устойчив, чем гексагидрат.

Гексагидрат Н. п. получают взаимод. буры, NaOH и H_2O_2 в водном р-ре с послед. кристаллизацией и сушкой; в момент кристаллизации происходит саморазогревание системы. Тетрагидрат Н. п. получают выдерживанием гексагидрата с небольшим кол-вом воды при 50 °С в течение неск. часов с послед. фильтрованием и вакуумной сушкой. Объем произва Н. п. (без СССР) ок. 0,5 млн. т/год. Н. п.– отбеливатель для тканей, соломы, компонент моющих ср-в, зубных порошков, косметич. препаратов, нек-рых лск. ср-в (напр., для лечения ожогов), окислитель при крашении кубовыми и сернистыми красителями, катализатор и стабилизатор при полимеризации стирола, метилметакрилата и др.; его используют для обработки пов-сти металлов и полупроводников, генерирования O_2 и др. ПДК в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м³. *В. Я. Росоловский.*

НА́ТРИЯ ПЕРОКСОКАРБОНА́Т (гидропероксосольват карбоната натрия, перкарбонат натрия, коммерческое назв.– «персоль») $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$ – бесцв. малогигроскопичные кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0,91824$ нм, $b = 1,57513$ нм, $c = 0,67272$ нм, $z = 8$, пространств. группа $Aba2$); рентгеновская плотн. 2,144 г/см³. В кристаллич. решетке ионы CO_3^{2-} связаны молекулами H_2O_2 посредством водородных связей в слои, между к-рыми находятся ионы Na^+; $\Delta H^0_{обр}$ –1474 кДж/моль, энергия отрыва 1,5 молекул H_2O_2 (газ) от молекулы Na_2CO_3 140,7 кДж/моль. Н. п. конгруэнтно раств. в воде; р-римость (г в 100 г): 11,8 (0 °С) и 14,7 (20 °С); насыщ. водный р-р (pH 10,8) неустойчив при хранении – в течение суток почти полностью теряет активный кислород. По хим. св-вам Н. п. подобен др. гидропероксосольватам (см. *Пероксидные соединения неорганические*).

При непрерывном нагревании быстрый распад Н. п. с сильным тепловыделением происходит ок. 140 °С, конечные продукты распада – Na_2CO_3, H_2O и O_2. В отсутствие влаги при комнатной т-ре Н. п. может храниться в течение неск. месяцев без потери активного кислорода, влага заметно ускоряет распад. Небольшие примеси соед. Fe, Mn, Cu и др. переходных металлов катализируют распад Н. п., добавка силикатов, трилона Б и др. комплексонов, связывающих ионы тяжелых металлов в прочные комплексы, ингибирует разложение Н. п.

Получают Н. п. кристаллизацией из водного р-ра Na_2CO_3 и H_2O_2 (причем содержание H_2O_2 в р-ре должно быть не менее 2%) или орошением сухого Na_2CO_3 конц. р-ром H_2O_2 с послед. сушкой при 40–60 °С. Применяют Н. п. в осн. в качестве отбеливателя в составе синтетич. моющих ср-в, в текстильной и хим. пром-сти для окисления красителей и расшлихтовки тканей, как дезинфицирующее, бактерицидное и деконтаминирующее ср-во. Для стабилизации промышленного Н. п. и увеличения сроков его хранения в состав синтетич. моющих ср-в предложено вводить глицин, полиэтиленгликоль, гексациклофосфат Na, бораты и т. п., а также придавать продукту форму гранул и покрывать их тонким слоем нерастворимой в воде соли – карбоната, сульфата или силиката Ba, Ca или Mg. *В. Я. Росоловский.*

НА́ТРИЯ ПЕРХЛОРА́Т $NaClO_4$, бесцв. кристаллы; до 306 °С устойчива ромбич. модификация – фаза I ($a = 0,7085$ нм, $b = 0,6526$, $c = 0,7048$, пространств. группа D^{17}_{2h}, плотн. 2,495 г/см³), выше 306 °С – кубич. фаза IV (при 315 °С $a = 0,708$ нм; пространств. группа O^5_h); ΔH перехода I ⇄ IV 1,30 кДж/моль. Существуют две фазы Н. п. высокого давления – фаза II со структурой типа $AgMnO_4$, устойчивая при давлении 2,3–3,0 ГПа, и фаза III со структурой барита, устойчивая при давлении выше 3,0 ГПа. Н. п. т. пл. 469 °С (с разл.); C^0_p 110,3 Дж/(моль · $\Delta H^0_{обр}$ –383,5 кДж/моль; S^0_{298} 143,9 Дж/(моль · К). Медленный распад Н. п. начинается вблизи т-ры плавления, быстрый – в интервале 490–600 °С, продукты распада – NaCl и O_2. Добавки Co_3O_4, MnO_2, Na_2O_2 и др. оксидов понижают т-ру разложения Н. п. на 150–200 °С.

Р-римость Н. п. при 25 °С (г в 100 г р-рителя): воде – 209,6, метаноле – 51,3, этаноле – 14,7, ацетоне – 51,7, этилацетате – 9,65. Из водного р-ра выше 52 °С кристаллизуется безводный Н. п., в интервале от 52 до –13 °С – моногидрат, от –13 до –39 °С – дигидрат; в интервале от 0 до 52 °С ур-ние температурной зависимости давления диссоциации моногидрата $\lg p$ (мм рт. ст.) = 10,51 – 2906/T. Н. п. образует сольваты $NaClO_4 \cdot nL$, где $n = 1$ (L – N_2H_4; гексаметилфосфотриамид, т. пл. сольвата 174 °С), 4 (NH_3); 2 (метилформамид, т. пл. сольвата 45 °С), 3 (диоксан). Сольваты Н. п. с орг. в-вами взрывоопасны. Т-ра эвтектики в системе $NaClO_4$–$LiClO_4$ 208 °С (27,5 мол. % Н. п.), $NaClO_4$–NaOH 243 °С (15 мол. % Н. п.), $NaClO_4$–NaCl 417 °С (85 мол. % Н. п.). С перхлоратами Al, Zn, Cd и др. Н. п. образует комплексные перхлоратометаллаты, напр. $Na_2[Al(ClO_4)_5]$, $Na[Zn(ClO_4)_3]$, $Na[Cd_2(ClO_4)_5]$.

Получают Н. п. электролизом водного р-ра $NaClO_3$ или NaCl с анодом из Pt или PbO_2, нанесенных на графит, при 30–60 °С и плотн. тока 15–52 А/дм². Н. п.– исходный продукт в произ-ве NH_4ClO_4, компонент смесевых ВВ, пиротехн. составов, напр. пиротехн. источников O_2.

Лит.: Шумахер И., Перхлораты. Свойства, производство и применение, пер. с англ., М., 1963. *В. Я. Росоловский.*

НА́ТРИЯ СИЛИКА́ТЫ, соли к-т кремния. Бесцв. кристаллы или стеклообразные в-ва. Известны: метасиликат Na_2SiO_3, ортосиликат Na_4SiO_4, пиросиликат $Na_6Si_2O_7$, а также пентаоксодисиликат $Na_2Si_2O_5$, октаоксотрисиликат $Na_4Si_3O_8$, гептаоксотрисиликат Na_2SiO_3, октасиликат $Na_6Si_8O_{19}$, гидраты метасиликата $Na_2Si_3O_7 \cdot nH_2O$, где $n = 1,5–9$, гидраты пиросиликата $Na_6Si_2O_7 \cdot nH_2O$, где $n = 3, 5, 11$; выделены гидроксо- и гидросиликаты $NaHSi_2O_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $NaSi_2O_3(OH)_3 \cdot H_2O$, $NaSi_7O_{13}(OH)_3 \times \times 3H_2O$, $Na_2H_2SiO_4 \cdot 7H_2O$, $NaHSi_2O_5$ и др. Св-ва иек-рых из них см. в таблице.

Н. с. раств. в воде, не обнаруживая точки насыщения, причем м. б. получены очень концентрир. густые коллоидные р-ры. Для получения р-ров Н. с. используют стеклообразные продукты с разл. соотношениями Na_2O/SiO_2. Водные р-ры Н. с. подвергаются гидролизу и имеют сильную щелочную р-цию: при pH < 10,9 неустойчивы и выделяют кремнекислоту в виде геля.

Все кристаллич. безводные Н. с. получают кристаллизацией стекол соответствующего состава (см. *Стекло раство-*

СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ НАТРИЯ

Показатель	$Na_2Si_3O_7$	$Na_2Si_2O_5$		$Na_6Si_8O_{19}$	Na_2SiO_3	$Na_6Si_2O_7$	Na_4SiO_4
Сингония	Ромбич.	Моноклинная	Ромбич.	Моноклинная[a]	Ромбич.	Моноклинная	Триклинная
Параметры ячейки:							
a, нм	2,06	1,2329	1,5423	4,90	6,078	3,30	0,558
b, нм	0,650	0,4849	0,4894	2,34	1,053	3,27	0,620
c,	0,400	0,8133	0,6409	1,54	0,4825	0,583	0,851
	–	104,4	–	90	–	–	102,95 (α) 95,9 (β) 123,6 (γ)
Пространств. группа	$Cmc2_1$	$P2_1/a$	$Pcnb$	$P2_1/c$	$Ccm2$	$C2/m$	$P\bar{1}$
Число формульных единиц в ячейке	4	–	4	4	4	32	2
Т.пл., °С	700[b]	710[b]	874	ок. 700[c]	1088	1115[ж]	960[з]
Плотн., г/см³	2,467	2,6[г]	2,48	–	2,61	2,96	2,58
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 3384,8	– 2475,8	–	–	– 1535	–	– 2282
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	–	164,1	–	–	113,9	309,8	196,8
N_p	–	1,500	1,497	–	1,513	1,524	–
N_m	–	1,510	1,505	–	1,520	–	1,513
N_g	–	1,515	1,508	–	1,528	1,529	–

[a] N_g, N_m и N_p – показатели преломления, соотв. больший, средний и меньший. [б] Т. разл. ($Na_2Si_3O_7 \rightarrow 3Na_2O \cdot SiO_2 + SiO_2$). [в] Т-ра полиморфного перехода, ΔH перехода 6,3 кДж/моль. [г] Плотн. стеклообразного 2,51 г/см³. [д] Известна др. моноклинная форма с т. пл. 808 °С (инконгруэнтно). [е] Т. разл. ($Na_6Si_8O_{19} \rightarrow \beta$-$Na_2Si_2O_5 + Na_2Si_3O_7$). [ж] При 620 °С начинает разлагаться ($Na_6Si_2O_7 \rightarrow Na_4SiO_4 + Na_2SiO_3$). [з] Т-ра перехода в моноклинную модификацию (т. пл. 1120 °С, плотн. 2,60 г/см³).

римое). Н. с. используют как компоненты шихты в произ-ве стекла, для получения алюмосиликатных катализаторов, цеолитов, производстве теплоизоляц. материалов, жаростойких кислотоупорных бетонов, жидкого стекла.

Н. С. Никонова.

НА́ТРИЯ СУЛЬФА́Т Na_2SO_4, бесцв. кристаллы; известен в четырех полиморфных модификациях (см. табл.); показатели преломления: меньший $N_p = 1{,}469$, средний $N_m = 1{,}476$, больший $N_g = 1{,}481$; кристаллизуется из водных р-ров выше 32,384 °С. В интервале от −1,2 до 32,4 °С кристаллизуется декагидрат, от −3,5 до 24,25 °С – также метастабильный гептагидрат. Р-римость безводного Н. с. в воде 21,9% по массе (25 °С). Т. кип. насыщ. водного р-ра (29,7% по массе Н. с.) 102,88 °С. Плохо раств. в водно-спиртовых средах; р-римость при 20 °С в этаноле 0,439% по массе, метаноле – 2,40%. С K_2SO_4, Li_2SO_4 и рядом др. образует непрерывный ряд твердых р-ров, с сульфатами Sc и Y – двойные соли, с $SrSO_4$ – эвтектику.

Н. с. встречается в природе в виде минералов тенардита Na_2SO_4, мирабилита (глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, входит в состав астрахонита $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, вантгоффита $Na_6Mg(SO_4)_4$, глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$ и др. Наиб. крупные запасы Н. с. в СССР, США, Чили, Испании и

Мирабилит выделяют из прир. залежей, из рапы соляных озер и обезвоживают при 100 °С. На хим. предприятиях Н. с. получают как побочный продукт при произ-ве соляной к-ты, сосд. Cr, утилизации сульфатных щелоков в произ-ве искусств. волокна, на металлургич. заводах и т. д. Н. с. – компонент шихты в произ-ве стекла; используется при сульфатной варке целлюлозы, при крашении хл.-бум. тканей; сырье для получения силикатов Na, Na_2S, H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, соды и др.; компонент осадит. ванны в произ-ве вискозного волокна; глауберова соль – слабит. ср-во. ПДК в воздухе рабочей зоны 10,0 мг/м³.

Гидросульфат $NaHSO_4$ – бесцв. кристаллы (см. табл.); претерпевает два полиморфных превращ. при 140 и 170 °С; показатели преломления: $N_p = 1{,}43$, $N_m = 1{,}46$, $N_g = 1{,}47$; р-римость в воде 22,2% по массе (25 °С), 33,3% (100 °С), в этаноле – 1,4% (25 °С). Образует моногидрат $NaHSO_4 \times \times H_2O$ – бесцв. гигроскопичные кристаллы; при нагр. сначала переходит в безводную соль, а затем в $Na_2S_2O_7$. Гидрат получают растворением мирабилита в 20%-ной H_2SO_4 с послед. упариванием на водяной бане и охлаждением, безводную соль – кристаллизацией из расплава смеси Н. с. с конц. H_2SO_4. Гидросульфат Na – флюс в цветной металлургии, реагент для перевода труднорастворимых оксидов в р-римые сульфаты.

СВОЙСТВА СУЛЬФАТА И ГИДРОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Показатель	Na_2SO_4				$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	$NaHSO_4$	$NaHSO_4 \cdot H_2O$
Сингония	Ромбич.	Ромбич.	Гексагон.	Ромбич.	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки:							
a, нм	0,5863	0,933	0,5405	0,69666	1,1512	0,7005	0,8213
b, нм	1,2304	0,548	–	0,89511	1,037	0,7125	0,7812
c, нм	0,9821	0,702	0,724	0,56109	1,2847	0,6712	0,7805
угол, град	–	–	–	–	107,789	95,93 (α) 92,31 (β) 75,52 (γ)	120,04
Число формульных единиц в ячейке	8	4	2	4	4	4	4
Пространств. группа	F_{ddd}	–	$P6_3mc$	–	$P2_1c$	$P\bar{1}$	Aa
Т-ра фазового превращ., °С	185[a]	241[a]	> 597[a]	884[a] 1429[г] (с разл.)	–	186[a]	58,5[a]
Плотн., г/см³	2,663	–	–	2,696	1,465	2,476	2,103 (13,5 °С)
C^0_p, Дж/(моль·К)	128.04	–	–	–	549,4	–	–
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 1387,9 0,3[б]	10,9[б]	–	23,5[в]	– 4329,6	– 1133	– 1421,5
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	149,58	–	–	–	592,0	126	167

[а] Т-ра полиморфного перехода. [б] ΔH полиморфного перехода. [в] Т-ра плавления. [г] Т-ра кипения. [д] $\Delta H^0_{пл}$.

Лит.: Шихеева Л. В., Зырянов В. В., Сульфат натрия. Свойства и производство, Л., 1978. *Н. С. Рукк.*

НА́ТРИЯ СУЛЬФИ́ДЫ. Сульфид Na_2S – бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0{,}6539$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 1168 °С; плотн. 1,856 г/см^3; C_p^0 79,5 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ −358,8 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 30,1 кДж/моль; S_{298}^0 97,9 Дж/(моль·К). Сильно гигроскопичен. Р-римость в воде (г в 100 г): 12,4 (0 °С), 18,6 (20 °С), 39,1 (60 °С). Плотн. водных р-ров (г/см^3) при 20 °С: 1,115 (10% по массе Н.с.), 1,214 (18%). Из водных р-ров ниже 48 °С кристаллизуется нонагидрат (тетрагон. сингония, т. пл. 49 °С, с разл., плот. 1,426 г/см^3), в интервале 48–91 °С – гексагидрат, выше 91 °С – пентагидрат (ромбич. сингония, т. пл. 97 °С, плотн. 1,588 г/см^3). Получены ди- и гемигидрат (т. пл. 83°С, с разл.). В водных р-рах гидролизуется. Кислородом воздуха постепенно окисляется до $Na_2S_2O_3$. Сильный восстановитель; разб. HNO_3 окисляет Н.с. до S, конц. HNO_3 – до Na_2SO_4. Взаимод. с галогеноводородными к-тами и разб. H_2SO_4 с выделением H_2S. Водные р-ры Н.С. растворяют S с образованием полисульфидов Na_2S_x.

Получают Н.с. в пром-сти восстановлением Na_2SO_4 углем при 800–1000 °С в шахтных вращающихся печах или H_2, CH_4 либо CO во взвешенном слое; в лаборатории – взаимод. H_2S с р-ром NaOH, Na_2CO_3 или NaOH с S и C в присут. H_2 при 400–850 °С. Гидраты обезвоживают при нагр. в токе сухого H_2S.

Н. с. применяют как восстановитель в произ-ве сернистых красителей, компонент состава для удаления наружного слоя шкур, для сульфатной варки целлюлозы, как флотореагент, дегазирующее ср-во, реагент в аналит. химии для разделения сульфидов, для получения NaHS и $Na_2S_2O_3$. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3.

Гидросульфид NaHS – бесцв. кристаллы; т. пл. 350 °С; раств. в воде (43% по массе при 20 °С), спирте; выделяет H_2S при нагр., гидролизе, действии к-т; восстановитель. Получают взаимод. H_2S с р-рами Na_2S или NaOH. Применяют как компонент состава для удаления наружного слоя шкур, для получения этилмеркаптана.

Полисульфиды Na_2S_x – желто-бурые кристаллы; раств. в воде. При $x = 2{,}4$ и 5 имеют т. пл. соотв. 475, 285 и 260 °С (с разл.); $\Delta H_{обр}^0$ для Na_2S_2 −397,3 кДж/моль. При нагр. отщепляют S; окисляются на воздухе до $Na_2S_2O_3$. Получают взаимод. Na_2S с S. Применяют для сульфидирования стальных и чугунных изделий, для получения сернистых красителей, полисульфидных каучуков, как компоненты состава для удаления наружного слоя шкур, флотореагенты, инсектофунгициды, для разделения сульфидов металлов в аналит. химии. *Л. Н. Куликова.*

НА́ТРИЯ СУЛЬФИ́Т Na_2SO_3, бесцв. кристаллы гексагон. сингонии ($a = 0{,}5459$ нм, $c = 0{,}6160$ нм, $z = 2$, пространств. группа $C\bar{3}$); плотн. 2,633 г/см^3; C_p^0 120 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ −1095 кДж/моль; S_{298}^0 146 Дж/(моль·К). Устойчив на воздухе при комнатной т-ре. При нагр. разлагается с образованием Na_2SO_4 и Na_2S, выше 800 °С – до Na_2O и SO_2. Р-римость в воде (г в 100 г): 14,29 (0 °С), 26,10 (20 °С), 36,99 (40 °С), 29,20 (80 °С). Плотн. водных р-ров при 19 °С (г/см^3): 1,0556 (6%), 1,0948 (10%), 1,1346 (14%), 1,1755 (18%). Кристаллизуется из насыщ. р-ров выше 33,4 °С; в водных р-рах частично гидролизован. Р-ры Н.с. поглощают SO_2 с образованием $NaHSO_3$; при кипячении с S получается $Na_2S_2O_3$. В р-рах окисляется O_2 воздуха, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Br_2, I_2 и др. до Na_2SO_4; восстанавливается в кислых р-рах $TiCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_2$ и др. до $Na_2S_2O_4$ или H_2S. При нагр. с CO или древесным углем выше 700 °С – до Na_2S. Под действием сильных к-т неокислителей разлагается до SO_2.

Ниже 33,4 °С из водного р-ра кристаллизуется гептагидрат; плотн. 1,539 г/см^3 (15 °С); C_p^0 418,4 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ −3154,8 кДж/моль; S_{298}^0 451,9 Дж/(моль·К); легко окисляется во влажном воздухе до Na_2SO_4 (ингибиторы окисления – гидрохинон, пирогаллол, парафенилендиамин и др.); в сухом воздухе частично обезвоживается, но не окисляется; полностью обезвоживается при 150–160 °С.

Н. с. получают: нейтрализацией р-ра $NaHSO_3$ р-ром соды при 38–40 °С с послед. охлаждением и кристаллизацией гептагидрата; безводную соль выделяют кристаллизацией при 95–100 °С или обезвоживанием гептагидрата; р-цией $NaHSO_3$ с $Ca(OH)_2$; как побочный продукт при произ-ве фенола из бензолсульфокислоты. Н. с. применяют как компонент фиксажей и проявителей в фотографии, для удаления следов хлора после отбеливания тканей, для удаления S из вискозного волокна после формования, как флотореагент для руд цветных металлов, в произ-ве пестицидов, для обезвреживания сточных вод, содержащих Cr. Временно допустимая концентрация в воздухе 0,1 мг/м^3.

Гидросульфит (устар. – метабисульфит) $NaHSO_3$ по одним данным – малоустойчивые бесцв. кристаллы, по другим – существует только в водных р-рах; плотн. водных р-ров при 15 °С (г/см^3): 1,044 (4% $NaHSO_3$), 1,202 (20%), 1,345 (38%). Насыщ. р-р при 15 °С содержит 44,7% $NaHSO_3$ и 39,2% $Na_2S_2O_5$. Из насыщ. р-ра кристаллизуется $Na_2S_2O_5$; р-ры $NaHSO_3$ разлагаются под действием к-т до SO_2. Получают $NaHSO_3$ в виде 36,5%-ных водных р-ров взаимод. SO_2 с содой, поглощением SO_2 из отходов газов контактных сернокислотных заводов. Применяют для отбеливания тканей, прир. волокон, как восстановитель в произ-ве сернистых красителей, поглотитель SO_2 из отходящих газов разл. произ-в, для консервирования плодов, овощей и растит. кормов, для варки целлюлозы, для получения $Na_2S_2O_4$ и $Na_2S_2O_3$.

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, ч. I, Л., 1974; Технология сульфитов, М., 1984. *А. П. Белоусова.*

НА́ТРИЯ СУПЕРОКСИ́Д (гипероксид натрия, надпероксид натрия) NaO_2, желтые кристаллы; выше −50 °С устойчива фаза I кубич. сингонии ($a = 0{,}549$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$), в интервале от −50 до −77 °С – кубич. фаза II ($a = 0{,}546$ нм, пространств. группа $Pa3$), в интервале от −77 до −230 °С – ромбич. фаза III (при −100 °С $a = 0{,}426$ нм, $b = 0{,}554$ нм, $c = 0{,}334$ нм, пространств. группа $Pnnm$), ниже −230 °С – фаза IV; плотн. 2,21 г/см^3; C_p^0 71,88 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ −261 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ −219 кДж/моль. При непрерывном нагревании со скоростью 5 град/мин термич. распад NaO_2 начинается ок. 100 °С, осн. часть кислорода выделяется при 240–300 °С, твердый продукт распада – пероксид Na_2O_2; дефектность кристаллов Н.с. влияет на скорость его распада.

Н. с. раств. в жидком NH_3 (~0,5 г в 100 мл), при −32,5 °С из р-ра выпадает аммиакат $NaO_2 \cdot 2NH_3$. Растворение NaO_2 в воде сопровождается выделением O_2 и образованием щелочного р-ра H_2O_2:

$$2NaO_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2 + O_2$$

В присут. катализатора, напр. MnO_2, или при нагр. р-ция с водой идет по схеме:

$$NaO_2 + 0{,}5H_2O \rightarrow NaOH + 1{,}5O_2$$

Н. с. – активный окислитель; при комнатной т-ре в присут. паров воды с SO_2 образует Na_2SO_4, с NO_2 – $NaNO_3$; при 100–180 °С поглощает CO, давая Na_2CO_3. В присут. паров воды при комнатной т-ре CO_2 полностью вытесняет активный кислород из NaO_2, при этом образуется Na_2CO_3, в отсутствие влаги эта р-ция идет лишь выше 100 °С.

Пром. способ получения Н. с. состоит в медленном нагревании Na_2O_2 от 200 до 450 °С в автоклаве при давлении O_2 10–15 МПа. Н. с. может быть также получен окислением O_2 металлич. Na в среде 1,2-диметоксиэтана в присут. флуорена или бенлофенона при обычных условиях. Н. с. – компонент систем для регенерации кислорода в замкнутых помещениях. *В. Я. Росоловский.*

НА́ТРИЯ ТИОСУЛЬФА́Т $Na_2S_2O_3$, бесцв. кристаллы; существует в трех модификациях: α с моноклинной решеткой ($a = 0{,}8513$ нм, $b = 0{,}8158$ нм, $c = 0{,}6425$ нм, $\beta = 97{,}08°$, $z = 4$, пространств. группа $P2_1/c$, плотн. 2,345 г/см^3), β и γ;

т-ры переходов $\alpha \rightleftarrows \beta$ 330 °С, $\beta \rightleftarrows \gamma$ 380 °С, $\Delta H^0_{обр}$ (α) −1136 кДж/моль При нагр в вакууме до 300 °С разлагается на Na_2SO_3 и S На воздухе устойчив до 80 °С Р-римость в воде (г в 100 г) 50,1 (0 °С), 70,2 (20 °С), 231,8 (80 °С) Плотн водных р-ров (г/см³) при 20 °С 1,1740 (20% по массе Н т), 1,3827 (40%) Из водных р-ров при 11–48 °С кристаллизуется пентагидрат – бесцв кристаллы с моноклинной решеткой, т пл 48,5 °С (с разл), плотн 1,715 г/см³, C^0_p 360,7 Дж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 23,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −2622,69 кДж/(моль К), S^0_{298} 313,5 Дж/(моль К) Получены ди- и гемигидраты, плавящиеся инконгруэнтно соотв при 65,5 и 74 °С, а также метастабильные тетра- и гексагидраты Н т – восстановитель, сильные окислители (напр , Cl_2) окисляют его до Na_2SO_4, слабые (напр , I_2 в нейтральных р-рах) – до $Na_2S_4O_6$

Н т получают р-цией S с р-ром Na_2SO_3, взаимод H_2S и SO_2 с р-ром NaOH, р-цией NaHS (либо Na_2S_2) с $NaHSO_3$ или Na_2S с SO_2 и Na_2CO_3, как побочный продукт в произ-ве $NaHSO_3$, сернистых красителей, при очистке пром газов от S Применяют Н т для удаления хлора при отбеливании тканей, как закрепитель в фотографии, реактив в иодометрии, противоядие при отравлении соед. Hg, As и др., противовоспалит ср-во

Лит см при ст *Натрия сульфит* *Л Н Куликова*

НАТРИЯ ТИОЦИАНАТ (роданид натрия) NaNCS, бесцв гигроскопичные кристаллы с ромбич решеткой, т пл 307,5 °С, при нагр выше этой т-ры разлагается на NaCN и Na_2S, плотн 1,735 г/см³, $\Delta H^0_{обр}$ −174,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 24,2 кДж/моль Растворим в воде (58,8% по массе при 25 °С, 66,5% при 80 °С), ниже 30,4 °С кристаллизуется из воды в виде дигидрата $NaNCS \cdot 2H_2O$, выше – в виде безводной соли Р римость (% по массе) при 25 °С в жидком NH_3 67,3, этилендиамине 48,3, метаноле 28,6, этаноле 15,7, ацетоне 4,57, плохо растворим в жидком SO_2 Из ацетона и SO_2 в интервале от 0 до −8 °С кристаллизуется в виде аддуктов соотв $NaNCS \cdot C_3H_6O$ и $NaNCS \cdot 2SO_2$ Образует двойные соли с тиоцианатами тяжелых металлов Окисляется в водном р-ре до $NaHSO_4$ и HCN, восстанавливается в расплаве, порошком Fe до NaCN О хим св-вах см также *Тиоцианаты неорганические*

Получают Н т взаимод NaOH и NH_4NCS, сплавлением NaCN с S и при улавливании цианистых соед , содержащихся в коксовом газе, р-рами полисульфидов Na. Н т – реагсит для крашения и печатания тканей, компонент проявителей в фотографии, реактив для фотометрич определения Fe, Co, Mo, W и др , дефолиант и десикант для люпина Его также используют для изготовления прядильных р-ров при произ-ве полиакрилонитрильных волокон и для получения др тиоцианатов

Для Н т $ЛД_{50}$ 360–380 мг/кг (мыши, перорально), ПДК 50 мг/м³ При длит. воздействии угнетает щитовидную железу

Лит Химия псевдогалогенидов, под ред А М Голуба, Х Келера и В В Скопенко, пер с нем К , 1981 *С К Смирнов*

НАТРИЯ ФОРМИАТ HCOONa, бесцв кристаллы моноклинной сингонии (a = 0,626 нм, b = 0,676 нм, c = 0,617 нм, β = 116,3°, z = 4, пространств группа $C_{2/c}$), т пл 258°С, плотн 1,919 г/см³, C^0_p 82,68 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ −666,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 18,83 кДж/моль, S^0_{298} 103,76 Дж/(моль К) Р-римость в воде 43,99 % по массе (25°С), ΔH^0 растворения для бесконечно разб р-ра −666,64 кДж/моль, плохо раств в этаноле, не раств в диэтиловом эфире Из водных р-ров ниже 15,3°С кристаллизуется тригидрат ($\Delta H^0_{обр}$ −1541,8 кДж/моль), в интервале 15,3 – 27,9 °С – дигидрат ($\Delta H^0_{обр}$ −1258,97 кДж/моль), выше 27,9 °С – безводная соль Выше 300 °С безводный Н ф разлагается до $Na_2C_2O_4$ и H_2 При 200 – 270°С взаимод с NaOH с образованием Na_2CO_3 и H_2 Реагирует с конц H_2SO_4 с выделением CO Получают Н ф нейтрализацией HCOOH гидроксидом Na, взаимод NaOH с CO (0,5 – 1 МПа, 100 – 150°С) или Na_2CO_3 с CO в водном р-ре (7 МПа 200 – 220°С), как побочный продукт в произ-ве, напр , пентаэритрита Н ф – восстановитель в орг синтезе, промежут продукт в произ-ве муравьиной и щавелевой к-т, дубитель в кожевенной пром-сти, протрава при крашении тканей, печатании обоев и др *Г П Логинова*

НАТРИЯ ФОСФАТЫ, ортофосфаты, пирофосфаты (дифосфаты) и конденсир фосфаты натрия Кристаллич или стеклообразные в-ва, хорошо раств в воде, образуют кристаллогидраты (см табл 1,2) Ортофосфат Na_3PO_4, дигидроортофосфат NaH_2PO_4 и гидроортофосфат Na_2HPO_4 получают взаимод H_3PO_4 с Na_2CO_3 или NaOH с послед кристаллизацией солей и высушиванием их до безводных солей или кристаллогидратов $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ Последний получают также нагреванием $AlPO_4$ с Na_2CO_3 при 900 °С с послед выщелачиванием водой и кристаллизацией из р ра

Пирофосфат $Na_4P_2O_7$ полиморфен; тригидро-$NaH_3P_2O_7$, дигидро-$Na_2H_2P_2O_7$ и гидропирофосфаты

Табл 1 – СВОЙСТВА ОРТО- И ПИРОФОСФАТОВ НАТРИЯ

Соединение	Сингония	Параметры решетки				Число формульных единиц в ячейке	Пространств группа	Т пл , °С	Плотн , г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Р римость в воде, г в 100 г
		a нм	b нм	c, нм	угол град						
Na_3PO_4	–	–	–	–	–	–	–	1340	2 536	– 1922 8	12,1 (20 °С) 94 6 (100 °С)
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	Тригон	1,202	–	1,266	–	–	$P3c1$	73 3 76 7[a]	1,62	– 4471 6	1 5 (0 °С) 157 (70 °С)
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	Ромбич	–	–	–	–	–	–	60[б]	1 91	–	Хорошо раств
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	То же	–	–	–	–	–	–	100[б]	2 04	–	59 9 (0 °С) 427 (100 °С)
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	–»–	–	–	–	–	–	–	35 1[г]	1 52	– 5293 5	87 4 (34 °С)
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	Моноклинная	–	–	–	–	–	–	48,1[д]	1,679	– 3817 6	104 (40 °С)
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Ромбич	1,034	1,364	1,698	–	–	$P222$	95[б]	2,066	– 2341,6	100 (50 °С) 117 (80 °С)
$Na_4P_2O_7$	–	–	–	–	–	–	–	895	2,534	– 3180 1	3 16 (0 °С) 40 26(100 °С)
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	Моноклинная	1 696	0,696	1,485	111,68	4	$2/c$	93,8[в]	1,815–1,836	– 6137,1	5,41 (0 °С) 93,11 (100 °С)
$Na_2HP_2O_7 \cdot 9H_2O$	То же	0 859	3,165	0 613	113 7	4	$P2_1/a$	–	1,836	– 4747,2	Хорошо раств
$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$	–»–	1 411	0,703	1,350	117 6	4	$C2/c$	220[е]	–	–	6 9 (0 °С) 35 (40 °С)

[а] С потерей воды полное обезвоживание при 100 °С [б] Полное обезвоживание при 95 °С [в] Полное обезвоживание [г] С потерей 5 молекул воды [д] Теряет 1 молекулу воды, не плавясь

Табл. 2. - ХАРАКТЕРИСТИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Соединение	Сингония	Параметры решетки				Число формульных единиц в ячейке	Пространств. группа
		a, нм	*b*, нм	*c*, нм	угол, град		
$(NaPO_3)_\infty$ (соль Маддрела)	Моноклинная	1,530	0,696	0,705	93,30	12	$P2_1/n$
$(NaPO_3)_\infty$ (соль Курроля *A*)	То же	1,212	0,620	0,699	92	8	$P2_1/n$
$(NaPO_3)_\infty$ (соль Курроля *B*)	-»-	1,137	0,601	0,763	85,7	8	$P2_1/n$
$Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$	»	0,950	1,103	0,601	91	2	$P11$
$Na_3P_3O_9 \cdot 1{,}5H_2O$	Ромбич.	1,105	2,070	0,801	-	8	$A2_122$
$Na_3P_3O_9$	То же	0,793	1,314	0,775	-	4	$Pmcn$
$Na_2HP_3O_9$	-»-	0,772	0,676	0,711	-	2	$P1$
$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$-M	Моноклинная	0,967	1,236	0,617	92,3	2	$P2_1/a$
$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$-T	То же	0,6652	0,9579	0,6320	107,0	1	$P1$
$Na_2H_2P_4O_{12}$	-»-	1,974	1,479	0,703	90,0	8	$P1$
$Na_5P_3O_{10}$-I	-»-	0,961	0,534	1,973	112	4	$C2/c$
$Na_5P_3O_{10}$-II	-»-	1,600	0,524	1,125	93,0	4	$C2/c$

$Na_3HP_2O_7$ разлагаются выше 250°С с образованием конденсированных Н.ф. Получают нейтрализацией $H_4P_2O_7$ щелочью, дегидратацией гидроортофосфатов Na, $Na_3HP_2O_7 \times \times 9H_2O$ – подкислением р-ра $Na_4P_2O_7$ соляной к-той.

Конденсированные Н. ф. (устар. назв. – метафосфаты натрия) содержат группировку $(PO_3)^-$. Полифосфаты $(NaPO_3)_\infty$ имеют линейное цепочечное строение, циклофосфаты $(NaPO_3)_n$, где $n = 3,4,12$ – циклическое.

Структура полифосфатов Na определяется условиями их получения. Нагревание NaH_2PO_4 при 500°С приводит к получению нерастворимой в воде соли Маддрела. При дегидратации расплава NaH_2PO_4 при высоких т-рах образуется соль Грэма $(NaPO_3)_\infty$ – гигроскопичное водорастворимое стекло. Если расплавл. массу выдерживают при 550-560°С и вносят затравку, то получают соль Курроля – ограниченно растворимый в воде полифосфат с волокнистой структурой. В пром-сти триклофосфат $Na_3P_3O_9$ получают дегидратацией NaH_2PO_4 при 500 – 600°С или прокаливанием $Na_4P_2O_7$ с NH_4Cl, гидраты – выпариванием р-ров с эквимолярным содержанием Na_2O и P_2O_5.

Тетрациклофосфат $Na_4P_4O_{12}$ может иметь конформацию кресла или ванны. Безводная соль известна только в конформации ванны. Тетрациклофосфат Na получают при нагр. эквимолярных кол-в NaH_2PO_4 и H_3PO_4 при 400°С с послед. медленным охлаждением плава. Получившийся $Na_2H_2P_4O_{12}$ нейтрализуют р-ром NaOH. Др. способ заключается в нейтрализации р-ра $H_4P_4O_{12}$ щелочью до pH 7 при охлаждении.

Олигомерный трифосфат $Na_5P_3O_{10}$, имеющий линейное цепочечное строение, существует в двух модификациях, т-ра перехода II → I 417°С. Образуется при плавлении смеси соли Грэма с $Na_4P_2O_7$ с послед. медленным охлаждением, дегидратацией смеси Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 при 350 – 400°С (форма II) или при 500 – 550°С (I). Кол-во трифосфата составляет 70% от всех выпускаемых в пром-сти щелочных фосфатов.

Н.ф. применяют в качестве компонентов моющих ср-в, как умягчители воды, детергенты для очистки металлов, ПАВ в произ-ве цементов и при бурении нефтяных скважин. Особенно хорошим моющим эффектом обладают синтетич. моющие ср-ва с добавкой трифосфата Na (10–50%). Для устранения жесткости воды используют дегидратированные Н.ф., образующие комплексы с Mg, Ca, Ba и др. металлами. Н.ф. применяют при обогащении руд, в произ-ве фосфатных стекол, красок и др. в качестве добавок или исходного сырья, как текстильно-вспомогат. в-ва, в пищ. пром-сти (разрыхлители теста, для гомогенизации и улучшения консистенции сыров, колбас, сгущенного молока), в фотографии (компоненты проявителя), в электролитич. процессах и др.

Лит.: Корбридж Д., Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии, пер. с англ., М., 1982; Comprehensive inorganic chemistry, ed. by J. C. Bailar, A. F. Trotman-Dickenson, v. 1, Oxf., 1973.

Л. Н. Комиссарова, П. П. Мельников.

НА́ТРИЯ ФТОРИ́Д NaF, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0,46344$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 996°С, т. кип. 1770°С; плотн. 2,766 г/см^3; C_p^0 46,82 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 576,6 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 542,6 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 34,25 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 280,7 кДж/моль (0К), $\Delta H_{исп}^0$ 176 кДж/моль; S_{298}^0 51,6 Дж/(моль·К). Раств. в воде (41,5 г/л при 20°С), безводном HF (30,1 г в 100 г при 11°С); ΔH^0 растворения для бесконечно разб. водного р-ра 0,943 кДж/моль. Взаимод. с фторидами и оксифторидами металлов III-VIII гр., Be и Mg, образуя фторометаллаты; с HF и его водными р-рами дает $NaHF_2$ (см. *Гидрофториды металлов*).

Встречается в природе в виде минерала виллиомита.

Н.ф. получают: гидролизом Na_2SiF_6 р-рами соды или щелочей с послед. отделением осадка от примеси кремнегеля; взаимод. Na_2CO_3, NaCl и др. солей Na с HF или NH_4F в водном р-ре; термич. разложением $NaHF_2$. Применяют Н.ф. в произ-ве Al и HF (для получения $Na_3[AlF_6]$ и $NaHF_2$), как компонент составов для очистки и алитирования металлов, флюсов для сварки, пайки и переплавки металлов, стекол, эмалей, керамики, огнеупоров, как компонент кислотоупорного цемента, термостойких смазок, составов для травления стекол, зубной пасты, твердых электролитов, как консервант древесины, инсектицид, реагент для фторирования воды, сорбент для поглощения UF_6 из газовых потоков и при очистке UF_6 или WF_5, реагент при получении фторуглеводородов, как компонент спец. сортов бумаги, как ингибитор брожения, компонент огнезащитных составов и ср-в пожаротушения.

Мировое произ-во (без СССР) ок. 10 тыс.т/год. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3.

Лит.: Антошкина И. Л., Меркулов В. А., в сб.: Химия и технология фтористых соединений. Труды УНИХИМ, в. 53, Свердловск, 1982, с. 9–23.

Э. Г. Раков.

НА́ТРИЯ ХЛОРА́Т $NaClO_3$, бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0,6575$ нм, $z = 4$, пространств. группа $P2_13$); анион ClO_3^- имеет пирамидальное строение, длина связи Cl—O 0,1502 нм, угол OClO 106,8°. Т. пл. 263°С; плотн. 2,493 г/см^3; C_p^0 100,1 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 21,2 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 358 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 255 кДж/моль. При быстром охлаждении расплава Н.х. кристаллизуются две метастабильные модификации – фаза II при 230–255°С и моноклинная фаза III при 255–260°С. При непрерывном нагревании Н.х. разлагается в интервале 390–520°С по приближенному ур-нию: $5\ NaClO_3 \rightarrow 2\ NaCl + 3\ NaClO_4 + 1{,}5\ O_2 + 146$ кДж. В присут. катализаторов (MnO_2, Co_3O_4 и др.) т-ра распада снижается до 200–400°С, при этом в продуктах р-ции уменьшается доля $NaClO_4$.

Р-римость Н.х. при 25°С (г в 100 г р-рителя): в воде – 100,1, этилендиамине – 52,8, ДМФА – 23,4, моноэтаноламине – 19,7, ацетоне – 0,094. Т-ра эвтектики с водой (39,7% Н.х.) – 17,8°С, с $LiClO_3$ (31,0% Н.х.) 107,1°С. В кислом водном р-ре Н.х. окисляет NO_2^- до NO_3^-, Fe^{2+} до Fe^{3+}, Cl^- до ClO_2 и Cl_2.

Н.х. в водном р-ре окисляется до $NaClO_4$ электрохимически или при действии XeF_2.

Получают Н.х. действием Cl_2 на горячий водный р-р NaCl или анодным окислением NaCl в водном р-ре. Н.х. – окислитель в разл. пиротехн. составах, кислородоноситель в *пиротехнических источниках газов* («кислородные свечи»); дефолиант. Его используют также для получения перхлоратов и ClO_2. ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³.

В. Я. Росоловский.

НА́ТРИЯ ХЛОРИ́Д (поваренная соль, каменная соль) NaCl, бесцв. мало гигроскопичные кристаллы с кубич. гранецентрир. решеткой ($a = 0{,}56402$ нм, пространств. группа $Fm3m$, $z = 4$); т. пл. 801 °С, т. кип. 1413 °С; плотн. 2,161 г/см³ (20 °С); C_p^0 50,50 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 28,20 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ –411,26 кДж/моль; S_{298}^0 72,15 Дж/(моль·К). В равновесном паре содержится 83 мол. % NaCl и 17% Na_2Cl_2. Р-римость в воде (г в 100 г): 35,68 (10 °С), 35,87 (20 °С), 36,80 (50 °С), 38,12 (80 °С). Раств. в жидком NH_3, спиртах, этиленгликоле, муравьиной к-те, не раств. в соляной к-те. В интервале от –21,2 до 0,15 °С кристаллизуется дигидрат $NaCl \cdot 2H_2O$; плотн. 1,6 г/см³; давление водяного пара над ним изменяется от 91,77 (–21,2 °С) до 462,84 Па (0,15 °С). Насыщ. водный р-р (28,41% по массе NaCl) кипит при 108,7 °С.

В природе Н.х. встречается в виде минерала галита (каменная соль), в воде океанов и морей, рапе соляных озер и подземных рассолах.

Н.х. производят из прир. сырья. Добыча каменной соли осуществляется закрытым способом (режс – открытым) с применением подземного выщелачивания. Добыча самосадочной соли из соляных озер производится мех. способом, озерную соль промывают рапой, центрифугируют и сушат. Садочную (бассейновую) соль получают естеств. испарением морских и озерных рассолов в системе специально устроенных бассейнов, в местностях с холодным климатом используют вымораживание. Выварочную соль (наиб. чистая) производят упариванием естественных или искусственно полученных и очищенных рассолов в вакуум-выпарных аппаратах. Для техн. целей применяют каменную и самосадочную соль, для пищевых – выварочную, самосадочную и садочную. Производят спец. сорта Н.х.: иодированную, брикетированную и неслеживающуюся, чистую с содержанием Н.х. выше 99,9% по массе. Н.х. – пищ. продукт, консервирующее ср-во, сырье для получения Na_2CO_3, Cl_2, NaOH, хлорной извести и др.; его применяют более чем в 1500 произ-в разл. в-в и материалов. Мировое произ-во ок. 175 млн. т/год (1980). ПДК в воздухе 1,0 мг/м³.

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, ч. I, Л., 1974.

А. П. Белоусова.

НА́ТРИЯ ХРОМА́Т Na_2CrO_4, желтые кристаллы; до 423 °С устойчива орторомбич. модификация ($a = 0{,}717$ нм, $b = 0{,}924$ нм, $c = 0{,}588$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pnmb$), выше 423 °С – гексагональная; ΔH перехода 9,62 кДж/моль; т.пл. 794 °С; плотн. 2,72 г/см³; C_p^0 142,1 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –1343 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 24,69 кДж/моль; S_{298}^0 176,6 Дж/(моль·К); показатели преломления: меньший $N_p = 1{,}78$, больший $N_g = 2{,}77$. Р-римость в воде 45,8% по массе (25 °С); ΔH^0 растворения для бесконечно разб. р-ра – 1362,4 кДж/моль. Раств. в метаноле, плохо – в этаноле. Из водных р-ров ниже 19,52 °С кристаллизуется декагидрат ($\Delta H_{обр}^0$ –4276,9 кДж/моль), в интервале 19,52–26,6 °С – гексагидрат, в интервале 26,6–62,8 °С – тетрагидрат ($\Delta H_{обр}^0$ –2526,5 кДж/моль), выше 62,8 °С – безводная соль. В водном р-ре Н.х. существует равновесие $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$. При действии к-т Н.х. превращается в дихромат $Na_2Cr_2O_7$. При медленном добавлении конц. H_2SO_4 к почти насыщ. водному р-ру Н.х. образуются многоядерные анионы изополикислот: $Cr_3O_{10}^{2-}$ и $Cr_4O_{13}^{2-}$. Н.х. – сильный окислитель, напр. восстанавливается H_2S в щелочной среде до $Na_3[Cr(OH)_6]$, серой – до Cr_2O_3 (пром. способ). С кремнием при нагр. образует $CrSi_2$, при сплавлении с PbO – $PbCrO_4$.

Получают Н.х. прокаливанием (1100–1200 °С) смеси $FeCr_2O_4$ и Na_2CO_3 с послед. выщелачиванием и кристаллизацией, взаимод. NaOH с CrO_3, окислением Cr_2O_3 нитратом Na, $NaClO_3$ или Na_2O_2 при нагр., а в присут. O_2 – р-цией с NaOH и Na_2CO_3. Н.х. – окислитель в орг. синтезе и произ-ве красителей, дубитель в кожевенной пром-сти, протрава при крашении тканей, промежут. продукт при получении Cr_2O_3.

Токсичен, ПДК 0,01 мг/м³ (в пересчете на CrO_3).

Г. П. Логинова.

НА́ТРИЯ ЦИАНА́Т NaNCO, бесцв. кристаллы с тригон. решеткой ($a = 0{,}358$ нм, $c = 1{,}51$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$: для ромбоэдрич. установки $a = 0{,}544$ нм, $\alpha = 38{,}3°$, $z = 1$); т. пл. 550 °С; плотн. 1,893 г/см³; C_p^0 86,6 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 400,0 кДж/моль; S_{298}^0 119,2 Дж/(моль·К). В присут. Fe и Ni при 500–700 °С разлагается до NaCN, Na_2CO_3, CO_2 и N_2, выше 700 °С – до NaCN, Na_2CO_3, CO и N_2. Раств. в воде (10,4% по массе при 25 °С; ΔH^0 растворения 19,41 кДж/моль), плохо – в этаноле (0,5% при 78,4 °С), бензоле и жидком NH_3, не раств. в диэтиловом эфире. Во влажном воздухе и в водном р-ре постепенно гидролизуется до Na_2CO_3, CO_2 и NH_3. По хим. св-вам подобен др. *цианатам неорганическим;* напр., восстанавливается CO до NaCN, с минер. к-тами образует циановую HNCO и циануровую $(HNCO)_3$ к-ты.

Получают Н. ц. окислением NaCN воздухом или O_2 в присут. Ni, сплавлением NaCN с ZnO, PbO или Pb_3O_4, сплавлением мочевины с Na_2CO_3; в лаборатории Н.ц. удобно получать окислением NaCN пероксидом водорода в спиртово-щелочной среде. Н.ц. используют для получения др. цианатов, орг. изоцианатов, мочевины, уретанов, семикарбазида и его производных.

Н.ц. токсичен; $ЛД_{50}$ 260 мг/кг (мыши, внутрибрюшинно).

Лит. см. при ст. Натрия тиоцианат.

С. К. Смирнов.

НА́ТРИЯ ЦИАНИ́Д NaCN, бесцв. гигроскопичные кристаллы; ниже 14,5 °С существует модификация с орторомбич. решеткой ($a = 0{,}377$ нм, $b = 0{,}472$ нм, $c = 0{,}564$ нм, пространств. группа $I2mm$), выше – с кубич. гранецентрированной ($a = 0{,}589$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); ΔH полиморфного перехода 2,93 кДж/моль; т. пл. 563,7 °С, т. кип. 1497 °С; плотн. 1,620 (6 °С), 1,5955 (20 °С), 1,19 г/см³ (850 °С); C_p^0 69,7 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 89,79 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 15,4 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 156 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = 7,4854–8154,2/T (960–1770 К). Раств. в воде (36,8% по массе при 20 °С); ΔH^0 растворения 1,55 кДж/моль. Ниже 34,7 °С кристаллизуется из воды дигидрат $NaCN \times 2H_2O$, выше – безводная соль. Раств. в метаноле (6,05% по массе при 15 °С), плохо – в жидком SO_2, этаноле, ДМФА. При растворении в жидком NH_3 образует аммиакаты, напр. $NaCN \cdot 5NH_3$. В водном р-ре постепенно гидролизуется с выделением HCN; константа гидролиза $2{,}51 \cdot 10^{-5}$ (25 °С). При нагр. в водном р-ре разлагается на NH_3 и HCOONa. Подобно др. цианидам щелочных металлов Н.ц. окисляется O_2 до NaNCO или Na_2CO_3; с S при сплавлении образует NaNCS, с галогенами – галогенцианиды, с алкил- и арилгалогенидами – нитрилы соответствующих карбоновых к-т, с солями переходных металлов – цианидные комплексы, напр. $Na[Au(CN)_2]$. В герметичной таре Н.ц. стабилен, но во влажном воздухе разлагается CO_2 до Na_2CO_3 и HCN.

Н.ц. получают сплавлением $Ca(CN)_2$ с углем и содой, взаимод. $NaNH_2$ с углем при 500 – 600 °С, нейтрализацией синильной к-ты NaOH с послед. упариванием водного р-ра и сушкой осадка; в лаборатории – чаще всего из комплексных цианидов, напр. обработкой $K_4[Fe(CN)_6]$ разб. NaOH. Н.ц. – реагент для извлечения Au и Ag из руд и для поверхностной обработки металлов (см. *Цианирование*); компонент электролитов в гальванотехнике; цианирующий агент в произ-ве нитрилов, изонитрилов, красителей, пестицидов, лек. ср-в, ПАВ и пигментов; флотореагент; катализатор нек-рых р-ций, напр. бензоиновой конденсации.

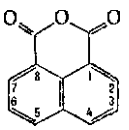
Н.ц. высокотоксичен; вызывает удушье вследствие паралича тканевого дыхания, что приводит к сердечной недостаточности; смертельная доза для человека 0,1 г; ПДК в воздухе рабочей зоны 0,3 мг/м³, в атм. воздухе 0,01 мг/м³, в воде 0,1 мг/л (в пересчете на HCN).

Лит.: Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 7, N.Y., 1979, p. 320–31. См. также лит. при ст. *Натрия тиоцианат.*

С. К. Смирнов.

НАТУРА́ЛЬНЫЕ ВОЛО́КНА, то же, что *волокна природные*.

НАФТА́ЛЕВЫЙ АНГИДРИ́Д (ангидрид нафталин-1,8-дикарбоновой к-ты), мол. м. 198,2, бесцв. или светло-желтые кристаллы; т. пл. 275–276 °С; плохо раств. в воде, диэтиловом эфире, бензоле, раств. в горячем этаноле, CH_3COOH.



При растворении в кипящем водном р-ре NaOH или Na_2CO_3 и послед. подкислении Н.а. превращ. в нафталин-1,8-дикарбоновую к-ту. Сульфируется 25%-ным олеумом при 90–95 °С в положение 3, при 200–230 °С – в положения 3 и 6; нитруется HNO_3 в конц. H_2SO_4 при 30 °С в положение 3, при 55 °С – в положения 3 и 6; хлорируется в олеуме при 180–200 °С до тетрахлорпроизводного. При кипячении с конц. р-ром NH_3 превращ. в нафталимид (т. пл. 307–308 °С). В щелочной среде окисляется $KMnO_4$ до гемимеллитовой к-ты.

В пром-сти Н. а. получают окислением аценафтена в паровой фазе воздухом при 450–550 °С в присут. V_2O_5 (выход 85%) или в жидкой фазе кислородом при 70–250 °С в присут. 1–2% резината, стеарата или бората Mg, Co или Pb. Препаративный лаб. способ: окисление аценафтена дихроматом Na в разб. H_2SO_4 при 200–210 °С и давлении 1,15–1,45 МПа в течение 15 ч (выход 67%). Иногда Н. а. получают нагреванием нафталин-1,8-дикарбоновой к-ты при 160 °С.

Обнаруживают Н.а. по флуоресценции щелочного р-ра продукта его взаимод. с резорцином в конц. H_2SO_4 при 130 °С.

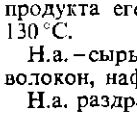
Н.а. – сырье в произ-ве дисперсных красителей, синтетич. волокон, нафталин- и перилентетракарбоновых к-т.

Н.а. раздражает слизистые оболочки глаз и дыхат. путей, кожу.

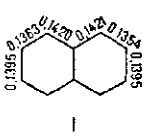
Лит.: Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 486; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 9, Weinheim, 1975, S. 153.

Н. Н. Артамонова.

НАФТАЛИ́Н, мол. м. 128,2; бесцв. кристаллы с характерным запахом; т. пл. 80,29 °С (с возг.), т. кип. 218 °С, 87,6 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0253, d_4^{85} 0,9754; n_D^{85} 1,5898; C_p^0 159,28 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 19,288 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 43,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ –5158,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –78,53 кДж/моль; $p_{крит}$ 4,051 МПа, $t_{крит}$ 475,2 °С; ε 2,85 (25 °С); μ 0 (25 °С, бензол). Хорошо раств. в орг. р-ритслях, плохо – в воде. Р-римость в воде: 0,019 г/л (0 °С), 0,0344 г/л (25 °С). Перегоняется с водяным паром.



Молекула Н. плоская; в отличие от бензола, длины связей С–С (нм) неодинаковы (см. ф-лу I).



I

В УФ спектре в этаноле $\lambda_{макс}$ ($\lg\varepsilon_\lambda$) 275 (3,75), 286 (3,60), 312 (2,40), 320 (1,40).

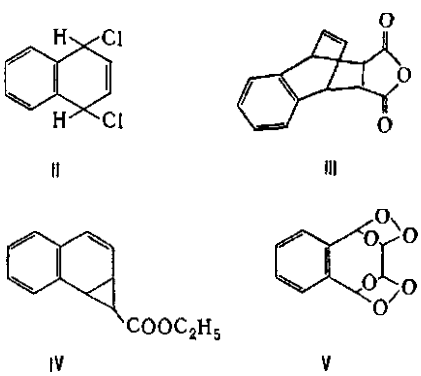
Н. – коденсир. ароматич. углеводород. Молекула Н. представляет собой 10-π-электронную систему; электронная плотность у α-атомов С выше, чем у β-атомов. Н. обладает меньшей ароматичностью, чем бензол (см. *Ароматичность*). Моноазамещенные Н. существуют в виде 1- и 2-изомеров. Положения 1 и 5 в нафталиновом кольце наз. *ана-*, положения 2 и 6 – *амфи-*, положения 1 и 8 – *пери*-положениями.

Для Н. наиб. характерны р-ции электроф. замещения. Н. нитруется HNO_3 в р-ре H_2SO_4 при 60 °С с образованием 1-нитронафталина с примесью 2-нитронафталина (1,7–4,5%); *дальнейшее нитрование 1-нитронафталина* при 80 °С приводит к образованию смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов (1 : 2). Хлорирование пропусканием Cl_2 в расплав Н. при 110–120 °С в присут. соед. Fe приводит к образованию 1-хлорнафталина (примесь ок. 5% 2-хлорнафталина); при т-ре до 150 °С получается смесь полихлоридов Н. (т. наз. галоваксы), применяемая в качестве электроизоляц. материалов. Сульфирование Н. конц. H_2SO_4 при т-ре ниже 80 °С приводит к 1-нафталинсульфокислоте, при т-ре выше 150 °С – к 2-нафталинсульфокислоте; при действии 20%-ного олеума при 40 °С 1-нафталинсульфокислота превращ. в смесь 1,5- и 1,6-нафталиндисульфокислот, дальнейшее сульфирование к-рых 30%-ным олеумом при 90 °С приводит к смеси 1,3,5- и 1,3,6-нафталинтрисульфокислот (см. также *Нафталинсульфокислоты*).

Н. легко вступает в р-цию Фриделя–Крафтса. Так, при ацетилировании в среде дихлорэтана с выходом 98% образуется 1-ацетилнафталин, в среде нитробензола – 2-ацетилнафталин (выход 70%). Бензоилирование Н. под действием бензоилхлорида в присут. $AlCl_3$ в среде полихлорбензолов приводит к смеси 1,5- (80%) и 1,8-(20%) дибензоилнафталинов. Алкилирование Н. идет обычно с низкими выходами; напр., при взаимод. Н. с CH_3Cl при 25 °С в CS_2 в присут. $AlCl_3$ с выходом 11% получается 2-метилнафталин. Н. алкилируется также в положение 2 при пропускании его смеси с алкилхлоридом над Al_2O_3 при 400 °С. Алкилирование спиртами в присут. $AlCl_3$ идет в β-положения с образованием смеси равных кол-в моно- и 2,6-диалкилнафталинов (выход 60–90%). Хлорметилируют Н. нагреванием с хлороформом, ледяной CH_3COOH, H_3PO_4 и конц. HCl с образованием исключительно 1-хлорметилнафталина.

Н. окисляется и гидрируется значительно легче, чем бензол. Действием Cr_2O_3 в CH_3COOH Н. окисляется до 1,4-нафтохинона (выход 43%), $KMnO_4$ в воде при 100 °С – до фталевой к-ты, воздухом при 350–500 °С в присут. Mo_2O_3 или V_2O_5 – до фталевого ангидрида. При восстановлении Н. Na в C_2H_5OH в зависимости от условий проведения р-ции образуются 1,4-, 1,2-дигидронафталины или 1,2,3,4-тетрагидронафталин (*тетралин*). При действии Na на Н. в отсутствие влаги и воздуха образуется промежут. анион-радикал зеленого цвета. При восстановлении Li в тех же условиях получается дианион красного цвета. Каталитич. гидрирование Н. при 150 °С (кат. – Ni) приводит к тетралину, при 200 °С – к декагидронафталину (*декалину*). Декалин образуется также при гидрировании Н. при 120–180 °С на платиновом катализаторе.

Н. при нормальной или пониженной т-ре в отсутствие катализатора присоединяет Cl_2 с образованием соед. II. С малеиновым ангидридом при 100 °С и давлении 10^3 МПа Н. даст аддукт III с выходом 78%; причем в случае алкилнафталинов атака проходит по замещенному кольцу. Известны также аддукты Н. с диазоуксусным эфиром (IV) и озоном (V).



II III IV V

Н. содержится в кам.-уг. смоле (ок. 10%) и нефти; напр., в нефти о. Борнео 6–7% Н. В пром-сти Н. выделяют охлаждением фракции кам.-уг. смолы с т. кип. 210–220 °С (т. наз. нафталинового масла); кристаллический Н. отделяют от примесей центрифугированием, очищают промывкой H_2SO_4 (от тиофена) и разб. щелочью (от фенола), перегоняют. Из нефти Н. выделяют при переработке масла, получаемого каталитич. риформингом бензина. Масло, содержащее Н. и алкилнафталины, перегоняют, подвергают гидродеалкилированию при 700 °С под давлением (1–5 МПа) или при

550–650 °С в присут. смеси оксидов Со и Мо; сырой Н. перегоняют.

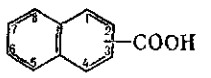
Количеств. определение Н. основано на образовании пикрата, т. пл. 151 °С; содержание Н. в моторном топливе определяют по спектру поглощения в УФ области.

Н.–исходный продукт в произ-ве фталевого ангидрида, декалина, тетралина, *нафтолов*, *нафтиламинов* и др., промежуточный–в произ-ве азокрасителей, пластификаторов, разбавителей, ПАВ, лек. ср-в, применяют в качестве инсектицида, напр. для борьбы с молью. ПДК в воздухе 20 г/м^3, КПВ 1,7–8,2%.

Лит. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955; Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963; Кларк Э., Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 1, М., 1971, с. 209; Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl., Bd 17, Weinheim, 1979; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N.Y., 1981, p. 698–719.

Н. Н. Артамонова

НАФТАЛИНКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, соед. общей ф-лы $C_{10}H_{8-n}(COOH)_n$; бесцв. кристаллы (см. табл.); моно-карбоновые (нафтойные) к-ты раств. в этаноле, диэтиловом эфире, горячей воде, не раств. в холодной воде; ди-, три- и тетракарбоновые к-ты раств. в горячей воде, ацетоне, CH_3COOH, плохо раств. в др. орг. р-рителях.



Н к. обладают св-вами ароматич. *карбоновых кислот*. Образуют разл. функц. производные, напр. сложные эфиры, хлорангидриды, нитрилы и др. При электроф. замещении заместитель вступает в своб. ядро Н. к. Так, хлорирование и бромирование α-нафтойной к-ты в среде CH_3COOH идет в положение 5; бромирование β-нафтойной к-ты в тех же условиях приводит к смеси 5-бром и 5,8-дибромпроизводных. Нитрогруппа при нитровании обеих к-т в среде CH_3COOH вступает в положение 5 и 8. При сульфировании α-нафтойной к-ты конц. H_2SO_4 при 60–70 °С образуется смесь 5-, 6- и 7-сульфонафталин-1-карбоновых к-т. Сульфирование β-нафтойной к-ты олеумом при 10–20 °С приводит к смеси 5- и 8-сульфопроизводных в соотношении 80:20; нагревание с конц. H_2SO_4 при 160 °С–к 7-сульфонафталин-2-карбоновой к-те.

α-Нафтойная к-та устойчива к действию щелочного р-ра $KMnO_4$; под действием р-ра хромовой к-ты в CH_3COOH окисляется во фталевый ангидрид.

Нафталин-1-карбоновую к-ту получают окислением 1-метилнафталина разб. HNO_3, 1-(хлорметил)нафталина действием MnO_2 в 10%-ной H_2SO_4 или 1-ацетилнафталина действием $KClO_4$ в р-ре KOH. Нафталин-2-карбоновую к-ту синтезируют окислением 2-алкилнафталинов конц. HNO_3. Нафталиндикарбоновые к-ты м.б. получены окислением аценафтена, диалкилнафталинов или гидролизом соответствующих динитрилов в водно-спиртовом р-ре KOH, нафталинтрикарбоновые к-ты–окислением триметилнафталинов. См. также ст. *Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота*.

Н. к. промежут. продукты в синтезе красителей и полимеров.

СВОЙСТВА НАФТАЛИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Соединение	Т пл °С	Т пл производных, °С
Монокарбоновые к-ты		
Нафталин-1-карбоновая к-та* (α-нафтойная к-та)	161–162	59,5 (метиловый эфир)
Нафталин-2-карбоновая к-та** (β-нафтойная к-та)	185,5	77 (метиловый эфир)
Дикарбоновые к-ты		
Нафталин-1,2-дикарбоновая к-та	175	85 (диметиловый эфир)
Нафталин-1,3-дикарбоновая к-та	267–268	–
Нафталин-1,4-дикарбоновая к-та	309	67 (диметиловый эфир)
Нафталин-1,8-дикарбоновая к-та (нафталевая к-та)	260	104 (диметиловый эфир)
Нафталин-2,3-дикарбоновая к-та	239–241	–
Три- и тетракарбоновые к-ты		
Нафталин-1,2,5-трикарбоновая к-та	270–272	91 (триметиловый эфир)
Нафталин-1,2,7-трикарбоновая к-та	–	153–154 (триметиловый эфир)
Нафталин-1,2,4,5-тетракарбоновая к-та	263	–
Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая к-та	300	–

* $K = 2{,}025 \cdot 10^{-4}$ (вода, 25 °С) ** $K = 6{,}78 \cdot 10^{-5}$ (вода, 25 °С).

Н. обладают св-вами ароматич. *сульфокислот*. Под действием амальгамы Na или при нагр. в разб. H_2SO_4 нафталинмоносульфокислоты легко десульфируются; при щелочном плавлении и гидролизе превращ. в нафтолы. Сульфирование 1- и 2-Н. происходит преим. в незамещенное бензольное кольцо. Для 1-Н. р-ция с олеумом идет гл. обр. по положениям 5 и 6, хуже–по положению 7, сульфирование по положению 8 не происходит; для 2-Н.–по положению 5, хуже–6. Дальнейшее сульфирование приводит к 1,3,5-, 1,3,6- и 1,3,7-сульфопроизводным, к-рые при повыш. т-ре и (или) в присут. катализатора изомеризуются друг в друга; так, при 234 °С в 100%-ной H_2SO_4 (кат.–$HgSO_4$) достигается равновесие с содержанием 54% 1,3,6-сульфопроизводного. Нафталин-1,3,5- и нафталин-1,3,7-трисульфокислоты при дальнейшем сульфировании дают нафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислоту.

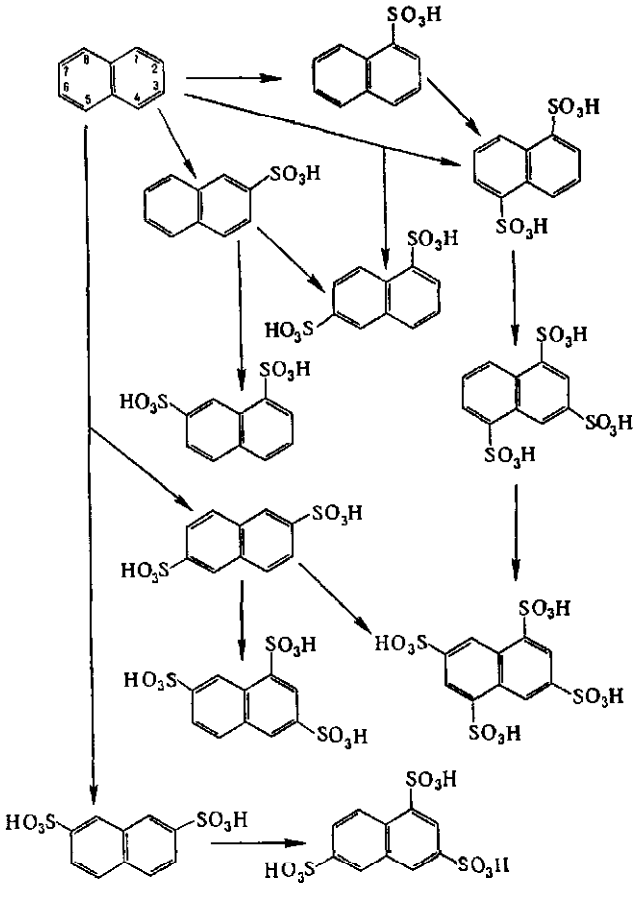
В пром-сти Н. получают посредств. сульфированием нафталина (см. схему). Так, нафталинмоносульфокислоты синтезируют действием на нафталин 96%-ной H_2SO_4. При 20–50 °С образуется гл. обр. 1-Н.; повышение т-ры до 150–165 °С способствует изомеризации 1-Н. в 2-Н. (смесь содержит 85% 2-Н. и 15% 1-Н.). 2-Н. выделяют из смеси, отгоняя с водяным паром нафталин, получающийся при гидролизе 1-Н. в смеси. Индивидуальную 1-Н. синтезируют сульфированием нафталина хлорсульфоновой к-той или SO_3 при 30 °С в присут. дихлорэтана, дихлорметана или нитротолуола.

Смесь нафталин-1,5- и нафталин-1,6-дисульфокислот получают сульфированием нафталина олеумом при т-ре до

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ

Соединение	Т пл., °С	Т пл сульфохлорида, °С
Моносульфокислоты		
Нафталин-1-сульфокислота*	139–140	68
Нафталин-2-сульфокислота** (моногидрат)	124–125	76
Дисульфокислоты		
Нафталин-1,5-дисульфокислота***	240–245 (с разл.)	183
Нафталин-1,6-дисульфокислота	125 (с разл.)	129
Нафталин-2,6-дисульфокислота (дигидрат)	129	228–229
Нафталин-2,7-дисульфокислота	199	159,5
Три- и тетрасульфокислоты		
Нафталин-1,3,6-трисульфокислота (гексагидрат)	170	194–197
Нафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислота	–	261–262

* Т пл хлорангидрида 68 °С ** d_4^{25} 1,441, т пл хлорангидрида 78 °С. *** d_4^{20} 1,493.



50 °С; 1,5-дисульфопроизводное из смеси выделяют в виде динатриевой соли (выход 53%), 1,6-дисульфопроизводное – обработкой $Ca(OH)_2$ с послед. упариванием р-ра. Индивидуальную нафталин-1,5-дисульфокислоту получают сульфированием нафталина хлорсульфоновой к-той или SO_3 при повыш. т-ре в дихлорэтане. Смесь нафталин-2,6- и нафталин-2,7-дисульфокислот в соотношении 2 : 1 м.б. получена при действии моногидрата H_2SO_4 на нафталин при 135–175 °С с послед. выделением 2,6-дисульфопроизводного в виде динатриевой соли и высаливанием 2,7-дисульфопроизводного. Индивидуальную нафталин-2,7-дисульфокислоту синтезируют действием на нафталин SO_3 в газовой фазе.

Смесь нафталин-1,3,5- и нафталин-1,3,6-трисульфокислот (соотношение 2,5 : 1) получают сульфированием нафталина 65%-ным олеумом при 90 °С. Нафталин-1,3,6-трисульфокислота м.б. также получена сульфированием нафталина или смеси 1,6- и 2,7-дисульфопроизводных 65%-ным олеумом при 80–145 °С; очищают ее кристаллизацией из 80–85%-ной H_2SO_4 или выделением в виде соли.

Н. – исходные в-ва в синтезе промежут. продуктов и красителей (напр., нафтиламиносульфокислот, нафтолсульфокислот, нафтолов), а также ПАВ и текстильно-вспомогат. в-в.

Лит.: Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 118–26; Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981, p. 719–723

Н. Б. Карпова.

НАФТАЛИНСУЛЬФОНА́ТЫ, техн. название солей моно-, ди- и триалкилнафталинсульфокислот общей ф-лы $R_nC_{10}H_{7-n}SO_3M$, а также нейтрализованных низкомол. продуктов р-ции конденсации нафталинсульфокислот с формальдегидом или др. соединениями.

Наиб. практич. значение имеют алкилнафталинсульфонаты Na – водорастворимые мицеллообразующие анионные ПАВ, снижающие поверхностное натяжение р-ров до 32–43 Н/м. Техн. продукты выпускают в виде жидкостей, паст и порошков, обычно содержащих значит. кол-ва неорг. электролитов и неактивные примеси. Осн. методы пром. синтеза Н. включают алкилирование нафталина низшими алифатич. спиртами, олефинами (этилен, пропилен, непредельные газы крекинга, тетрамеры пропилена) и алкилгалогенидами, сульфирование H_2SO_4 или олеумом, нейтрализацию полученного продукта щелочью.

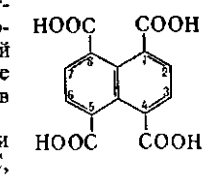
Важнейшие пром. Н.: смачиватель НБ, $C_4H_9C_{10}H_6SO_3Na$; техн. продукт – паста, содержащая ок. 55% по массе осн. в-ва; получают взаимод. нафталина с бутанолом и H_2SO_4; смачиватель в текстильной и кожевенной пром-сти, смачиватель и диспергатор в произ-ве дисперсных красителей, эмульгатор синтетич. латексов (эмульсионных каучуков); смачиватель СВ-101, $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$ (в смеси с моно- и трибутилнафталинсульфонатами); техн. продукт – паста, содержащая в сухом остатке до 64% осн. в-ва; получают взаимод. нафталина с бутанолом и олеумом; смачиватель в произ-ве кинофотоматериалов, текстильно-вспомогат. в-во; иекаль – водный р-р смеси моно-, ди- и триизобутил-нафталин-1-сульфонатов Na общей ф-лы $(изо\text{-}C_4H_9)_n C_{10}H_{7-n}SO_3Na$, где $n = 1–3$; получают алкилированием нафталина 2-бутеном в присут. к-ты с послед. сульфированием смеси H_2SO_4; техн. продукт содержит в сухом остатке до 72% осн. в-ва; эмульгатор в произ-ве синтетич. латексов, текстильно-вспомогат. в-во; диспергатор НФ, $CH_2(C_{10}H_6SO_3Na)_2$; техн. продукт – жидкость, содержащая до 32% осн. в-ва; получают сульфированием нафталина H_2SO_4 или конденсацией нафталинсульфокислот с формальдегидом с послед. нейтрализацией продукта NaOH; диспергатор и стабилизатор пигментов и красителей в текстильной пром-сти, вспомогат. в-во в кожевенном произ-ве, стабилизатор каучуковых латексов в резиновой пром-сти.

Находят также применение неалкилированные Н., напр. динатриевая соль нафталин-2,6-дисульфокислоты (или смесь 2,6- и 2,7-изомеров), используемые в качестве диспергаторов пигментов, добавки в р-ры электролитов при нанесении гальванич. покрытий.

Лит.: Штюпель Г., Синтетические моющие и очищающие средства, пер. с нем., М., 1960; *Поверхностно-активные вещества. Справочник*, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого, Л., 1979.

Л. А. Шиц.

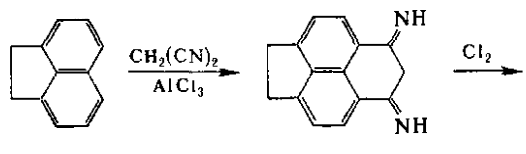
НАФТАЛИ́Н-1,4,5,8-ТЕТРАКАРБО́НОВАЯ КИСЛОТА́, мол. м. 304,21; бесцв. кристаллы, при высушивании при т-ре выше 100 °С превращ. в смесь моно- и диангидридов; т. пл. диангидрида выше 360°С; т.пл. тетраметилового эфира 195–196°С. Хорошо раств. в ацетоне, р-рах щелочей и конц. H_2SO_4 слабо – в горячей воде и горячей уксусной к-те, не раств. в воде, диэтиловом эфире, бензоле.



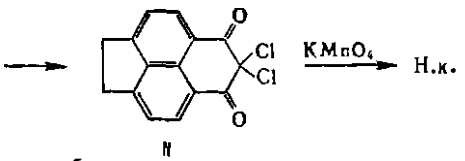
Н.к. устойчива к действию олеума при умеренном нагревании, HNO_3 до 160°С, Br_2 в конц. H_2SO_4. Легко декарбоксилируется при нагр. с известью.

Для Н.к. не характерны р-ции электроф. замещения в ядро. Наиб. значение имеют превращ. по ангидридному циклу ангидрида Н.к. Кипячение Н.к. с р-ром NH_3 или первичного амина приводит к диимидам, с *о*-фенилендиамином – к диимидазолу – красителю кубовому алому 2Ж.

Методы получения Н.к. сложны и многостадийны. В пром-сти ее чаще всего получают последовательно конденсацией аценафтена с малонодинитрилом по Фриделю – Крафтсу, хлорированием образующегося дикетимида (ф-ла I) до т. наз. хлоркетона (II) и окислением последнего:



I



N

Н. к. может быть также получена окислением пирена или аценафтена, причем пирен подвергают окислению непосредственно (в присут. MnO_2) или после предварит. хлорирования ($KMnO_4$), а в аценафтен предварительно вводят разл. заместители в *пери*-положения нафталинового кольца. По любому из этих методов выход Н.к. не превышает 60–65%.

Определяют Н.к. по ярко-красному окрашиванию при непродолжит. кипячении с *о*-фенилендиамином в CH_3COOH.

Н.к. исходное сырье в произ-ве дисперсных и кубовых красителей, а также нек-рых термостойких искусств. волокон, напр. поли(ароилен-*бис*-бензимидазолов). Раздражает слизистые оболочки глаз и дыхат. путей, кожу.

Лит. см. при ст. *Нафталинкарбоновые кислоты.* *В. Л. Солодарь.*

НАФТЕ́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, одноосновные карбоновые к-ты, содержащие 5- и 6-членные насыщ. циклы; входят в состав нефти. Известны моно-, би- и трициклич. соед. общих ф-л $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ и $C_nH_{2n-6}O_2$; карбоксильная группа м.б. связана непосредственно с циклом либо через парафиновую боковую цепь, напр. циклопентанкарбоновая и циклопентануксусная к-ты. В природе встречаются гл. обр. к-ты с циклопентановым кольцом.

Н.к. содержатся в нефтях, но кол-во их, как правило, незначительно (от 0,01 до 2–3% по массе). Наиб. богаты Н. к. нефти Азербайджана (до 1,7%), а также нек-рые нефти Венесуэлы, Румынии и США. Распределение к-т по фракциям нефти неодинаково: в бензиновых фракциях их практически нет, в керосиновых они присутствуют в незначит. кол-вах. Осн. часть Н.к. (до 80%) содержится в газойлевой фракции нефтей и в мазуте.

Н.к. – *вязкие маслянистые жидкости* от бесцв. до окрашенных в коричневый цвет, практически не раств. в воде, хорошо раств. в углеводородах и др. орг. р-рителях. Н.к. хорошо растворяют каучук, лаки и смолы. Низкокипящие Н.к. (фракция C_7-C_{10}) имеют неприятный запах, высококипящие без запаха. Физ.-хим. св-ва Н.к. нефтей разл. месторождений могут отличаться. Т-ра кипения Н.к. > 214 °С, выше, чем жирных к-т соответствующей мол. массы; они частично летучи с водяным паром; при т-ре > 250 °С начинают интенсивно разлагаться. С увеличением мол. массы увеличиваются вязкость и показатель преломления, плотность Н.к. обычно изменяется в диапазоне 0,93–1,03 г/см^3, снижаясь с увеличением мол. массы, однако для Н.к. румынских и нек-рых японских нефтей характерна обратная зависимость.

Н.к. обладают высокой поверхностной активностью, вызывают коррозию металлов, к-рая незначительно снижается с увеличением мол. массы к-ты.

По хим. св-вам Н.к. аналогичны жирным к-там; по сравнению с последними имеют несколько меньшие константы диссоциации. Известны разнообразные производные Н.к. – ангидриды, хлорангидриды, амиды, нитрилы и др. Восстановлением эфиров Н.к. получают нафтеновые спирты, перегонкой Са-солей – соответствующие кетоны.

Соли и эфиры Н.к. наз. нафтенатами. Нафтенаты щелочных и щел.-зем. металлов – полутвердые вязкие в-ва, хорошо раств. в воде и этаноле. Нафтенаты тяжелых металлов и Al – порошкообразные или смолистые в-ва, нек-рые ярко окрашены (напр., нафтенаты Ni, Cu и др.), не раств. в воде, хорошо раств. в углеводородах. Получают нафтенаты щел.-зем. металлов взаимод. нафтената Na (смесь Na-солей Н.к.) с солями металлов.

Н.к. обладают антисептич. св-вами, действуют на патогенные организмы сильнее фенола, однако токсичны по отношению к теплокровным.

В пром-сти Н.к. выделяют из керосиновых и масляных дистиллятов и мазута. Для выделения используют щелочные методы, основанные на обработке дистиллятов NaOH и $Ca(OH)_2$ или Na_2CO_3; при этом в щелочной р-р переходит и часть углеводородов (неомыляемые в-ва). Регенерацию свободных Н.к. осуществляют действием минер. к-т; для получения дистиллированных Н.к. применяют вакуумную перегонку, а для получения светлых Н.к., используемых в лакокрасочной пром-сти, – двукратную вакуумную перегонку. Экстракц. и адсорбц. методы выделения Н.к. распространены значительно меньше. Синтетические Н.к. могут быть получены из нафтенов окислением либо карбоксилированием оксалилхлоридом или фосгеном, гидрированием ароматич. к-т и др.

В пром-сти Н.к. производят в виде след. товарных продуктов: мылонафт – нафтенат Na, полученный обработкой щелочью керосиновых, газойлевых и дизельных фракций нефти с послед. высаливанием NaCl; асидол-мылонафт – смесь нафтената Na (ок. 13%) со свободными Н.к.; *асидол* – технические Н.к., содержащие до 50% несмыляемых компонентов, и дистиллированные Н.к., содержащие более 90% свободных Н.к.

Содержание Н.к. в нефтепродуктах и степень очистки товарных Н.к. от примесей определяют по кислотному числу.

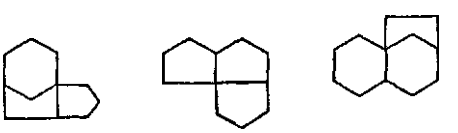
Н.к. применяют как р-рители полимеров, красителей и каучука, в качестве компонентов лаков, как антисептич. ср-ва, добавки к типографским краскам и моторным топливам. Сложные эфиры Н.к. применяют как пластификаторы синтетич. каучуков, ПВХ и др., а также в качестве синтетич. смазочных масел. Нафтенаты щелочных металлов – эмульгаторы, моющие и обезжиривающие ср-ва, инсектициды и стимуляторы роста растений, служат для приготовления твердых смазок или для загущения пластичных смазок. Нафтенаты Са входят в состав смазочно-охлаждающих жидкостей, водонепроницаемых композиций, вместе с нафтенатами Zn их вводят в состав пластичных смазок и смазочных масел, работающих при высоких нагрузках. Нафтенаты Са, Zn, Mg и Ва применяют для улучшения разлива эмалей и в лакокрасочной пром-сти. Соли тяжелых металлов и Al используют в качестве антисептиков, в технологии лаков и красок, в качестве загустителей пластичных смазок, присадок к топливам и маслам, катализаторов в нефтехим. процессах.

Лит.: Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х., Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки, М., 1982. *А. А. Братков.*

НАФТЕ́НЫ, содержащиеся в нефти насыщ. алициклич. углеводороды ряда циклопентана и циклогексана, а также более сложные би- и полициклич. углеводороды, имеющие от 2 до 5 циклов в молекуле. Н. входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех нефтяных фракциях. В бензиновых и керосиновых фракциях обнаружено более 80 индивидуальных Н. состава C_5-C_{12}. В наиб. кол-вах в нефти присутствуют метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан. Моноциклические Н., имеющие 2 и более хиральных центра в молекуле, находятся в виде неск. энимеров с преобладанием термодинамически наиб. устойчивого.

Из бициклических Н. в нефти содержатся бициклооктаны, бициклононаны, бицикло[4,4,0]декан, β-каротан (насыщ. β-каротин) и их метилзамещенные.

Трициклич. углеводороды представлены *адамантаном* и его метил- и этилзамещенными, а также соед., содержащими в цикле 10, 11, 12 и 14 углеродных атомов, напр. соед. ф-л I–III:

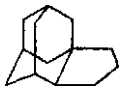


I II III

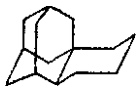
Для би- и трициклич. углеводородов, особенно для алкилзамещенных, также характерно наличие неск. энимеров. Углеводороды со структурой пергидрофенантрена находят-

ся в нефтях в виде гомологич. серии (разл. длина алифатич. радикала) состава C_{19}–C_{30}.

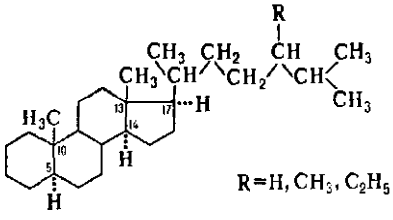
Из тетрациклических Н. в нефти найдены производные адамантана (соед. IV и V) и насыщ. углеводородов стероидного и терпеноидного типов, соотв. стеранов (VI, VII) и дитерпанов (VIII, IX):



IV

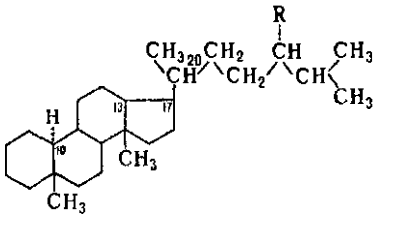


V

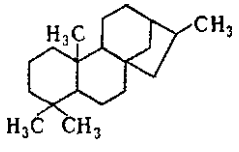


R=H, CH_3, C_2H_5

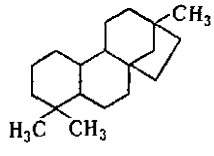
VI



VII



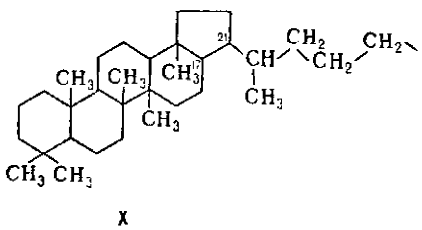
VIII



IX

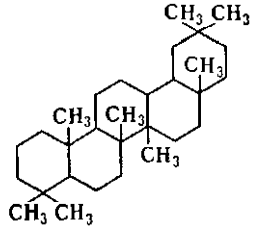
Среди стеранов нефтей различают биостераны, имеющие конфигурацию 5α,14α,17α,20*R* (VI), характерную для исходных биол. молекул, и геостераны с конфигурацией 5α,14β, 17β,20*R* (или 20*S*). В нефти присутствуют также перегруппированные стераны с конфигурацией 10α,13β,17α,20*S* или 20*R* (VII).

Из пентациклических Н., являющихся гл. обр. тритерпеноидами, в нефти содержатся углеводороды ряда гопана (X) состава C_{27}–C_{35} с разл. длиной заместителя у атома C_{21}, а также тритерпаны, имеющие только 30 углеродных атомов, напр. олеанан (XI).



X

Для Н. ряда гопана характерна 17α,21β-конфигурация, в то время как для биогопанов, присутствующих в нефти в незначит. кол-вах, конфигурация 17β,21β. В случае хиральности атома С-22 Н. в нефтях находятся в виде смеси 22*S*- и 22*R*-эпимеров.



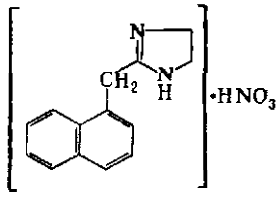
XI

Выделение и идентификация Н. представляет большие трудности. В пром. масштабе из легких бензиновых фракций *нефти выделяют циклогексан и метилциклогексан*. Идентификация Н. позволяет определять степень изменения нефтей в природе, помогает при разведке нефтяных месторождений.

Лит.: Марковников В. В., Избранные труды, М., 1955; Петров Ал. А., Химия нафтенов, М., 1971; его же, Стереохимия насыщенных углеводородов, М., 1981; его же, Углеводороды нефти, М., 1984.

Ал. А. Петров.

НАФТИЗИ́Н [нитрат 2-(1-нафтилметил)-2-имидазолина, санорин], мол. м. 273,29; бесцв. кристаллы; т. пл. 167–170 °С; плохо раств. в воде и хлороформе, практически не раств. в диэтиловом эфире. Получают взаимод. 1-нафтилуксусной к-ты, ее амида, тиоамида или нитрила с этилендиамином в кислой среде с послед. очисткой и обработкой продукта азотной к-той. Н.–адреномиметич. ср-во, вызывает сужение периферич. сосудов и повышение артериального давления; при нанесении на слизистые оболочки оказывает противовоспалит. эффект. Применяют при ринитах, аллергич. заболеваниях полости носа, для остановки носовых кровотечений, при аллергич. конъюнктивитах, а также для *пролонгирования действия* местноанестезирующих ср-в.

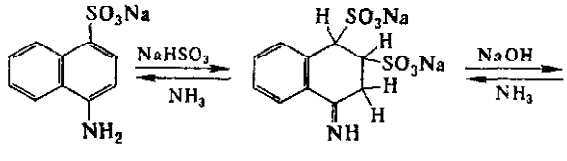


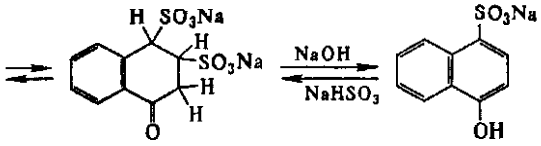
Г. Я. Шварц.

НАФТИЛАМИНСУЛЬФОКИСЛО́ТЫ (аминонафталинсульфокислоты), соед. общей ф-лы $NH_2C_{10}H_{7-n}(SO_3H)_n$. Для Н., наряду с номенклатурой ИЮПАК, используют традиц. наименования, исходящие из назв. соответствующих нафтиламинов, а также тривиальные назв.; напр., 5-аминонафталин-2-сульфокислота наз. 1-нафтиламин-6-сульфокислотой или 1,6-Клеве к-той.

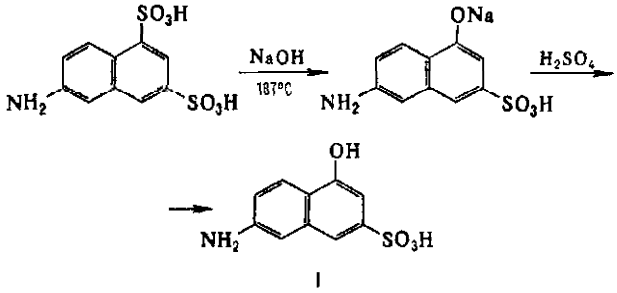
Н.–бесцв. или светло-желтые кристаллы, многие образуют гидраты; умеренно раств. в воде (моносульфокислоты раств. хуже, чем ди- или трисульфокислоты), плохо–в этаноле, диэтиловом эфире. Н. и их соли с к-тами в водном р-ре флуоресцируют голубым цветом. Для идентификации Н. обычно используют их производные по сульфо- или аминогруппе (см. табл.).

Н. обладают св-вами ароматич. *аминов* и *сульфокислот*. Под действием $NaNO_2$ и HCl превращ. в хлорнафталинсульфокислоты; послед. их нагревание с PCl_5 приводит к образованию соответствующих дихлорнафталинов. Под действием амальгамы Na или Zn-пыли с NaOH Н., содержащие сульфогруппу в α-положении нафталинового ядра, превращ. в соответствующие нафтиламины. При нагр. с р-рами диазосоединений в кислой среде, а также в условиях *Бухерера реакции* Н. превращ. в нафтолсульфокислоты (бисульфитный метод гидролиза), напр.:





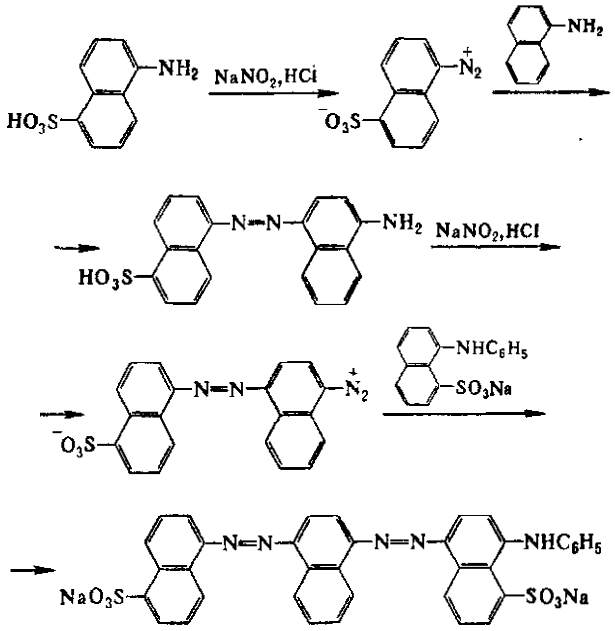
Н., содержащие две или три сульфогруппы, при щелочном плавлении превращ. соотв. в аминонафтолмоно- и аминонафтолдисульфокислоты. Таким образом, напр., получают т. наз. I-кислоту (ф-ла I):



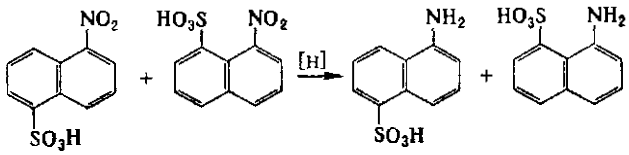
I

Легче всего на группу OH замещается сульфогруппа, находящаяся в α-положении нафталинового ядра.

Н. легко вступают в р-ции диазотирования и азосочетания, что используется для получения нек-рых красителей; напр., дисазокраситель кислотный черный С получают по схеме:



В пром-сти 5-амино- и 8-аминонафталин-1-сульфокислоты получают восстановлением чугунными стружками смеси соответствующих нитронафталинсульфокислот, полученной при нитровании α-нафталинсульфокислоты:



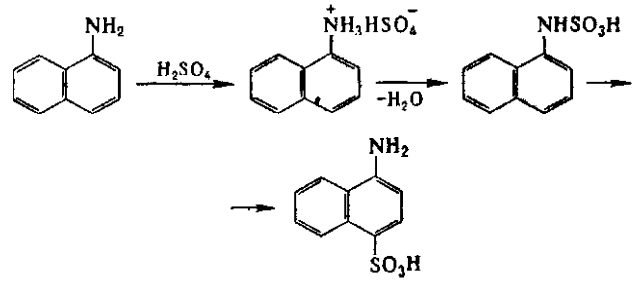
НАФТИЛАМИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Положение заместителей в цикле		Тривиальное название	Т. пл. производного	
NH_2	SO_3H		соль ацетиламинопроизводного с пиридином	соль ацетиламинопроизводного с *п*-толуидином
		Нафтиламинмоносульфокислоты		
1	2	*о*-Нафтионовая к-та	–	205
4	2	–	189	–
4	1	Нафтионовая к-та, к-та Пирка	175	232–233
5	1	Пурпуриновая к-та*, к-та Лорана	197	255
5	2	1,6-Клеве к-та	157	232
8	2	1,7-Клеве к-та	196	–
8	1	К-та Перя	–	207
2	1	К-та Тобиаса	–	178
3	1	–	185	–
6	1	К-та Даля	–	119
6	2	К-та Бреннера	171	243
7	2	Амино-F-кислота	–	265
7	1	К-та Бадиша	183	–
		Нафтиламинди- и трисульфокислоты		
8	1,6	Амино-ε-кислота	–	–
8	1,5	Амино-S-кислота	–	–
3	2,7	Амино-R-кислота	–	–
3	1,7	Амино-C-кислота	–	–
6	1,3	Амино-J-кислота	–	–
7	1,3	Амино-G-кислота	–	–
1	2,7	К-та Калле	–	–
3	1,5	К-та Казеллы	–	–
8	1,3,6	К-та Коха	–	–

* Т. пл. моногидрата 189,5 °С.

При аналогичном восстановлении смеси, образующейся при нитровании β-нафталинсульфокислоты, получают смесь 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислот (смесь к-т Клеве).

Нафтионовую к-ту в пром-сти получают из α-нафтиламина по р-ции:



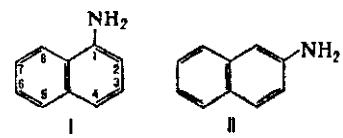
Перегруппировку гидросульфата нафтиламина проводят в среде *о*-дихлорбензола при 175–180 °С в чугунных котлах (т. наз. метод запекания).

Н. применяют в произ-ве кислотных, активных, прямых и сернистых красителей, моно- и дисазокрасителей; в качестве реагентов для кинофотопромышленности.

Лит.: Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963; Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, Л., 1980.

Г.И. Пуца.

НАФТИЛАМИ́НЫ, мол. м. 143,18. 1-Н. (α-Н., ф-ла I) и 2-Н. (β-Н., II) – бесцв. кристаллы (см. табл.), темнеющие на воздухе; хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, плохо – в воде; возгоняются, перегоняются с водяным паром.



I II

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАФТИЛАМИНОВ

Показатель	1-Н.	2-Н.
Т. пл., °С	48,6	112
Т. кип., °С	300,8; 160/12 мм рт. ст.	306,1
d_4	1,131 (20 °С)	1,0614 (98 °С)
pK_a	3,96 (22 °С)	4,14 (27 °С)
η, Па·с	$1,14\cdot10^{-2}$ (50 °С)	–
μ (бензол, 25 °С), Кл·м	$4,91\cdot10^{-30}$	$5,81\cdot10^{-30}$

По хим. св-вам – типичные ароматич. *амины*. Образуют соли с сильными неорг. к-тами; при нагр. с орг. к-тами ацилируются, с ангидридами к-т дают диацетильные производные. Под действием NaOH, $NaHSO_3$, водных р-ров H_2SO_4 (180 °С) и воды (400–460 °С, кат. – Al_2O_3) превращ. в соответствующие нафтолы. При нитровании смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 группа NO_2 вступает преим. в положение 5, а также в положение 8. При сульфировании конц. H_2SO_4 1-Н. образует сульфат, к-рый при 180–200 °С превращ. в 4-аминонафталин-1-сульфокислоту (нафтионовую к-ту); при сульфировании олеумом при 20–30 °С сульфогруппа вступает в положение 5, при 130 °С – в положения 4 и 6 или 4 и 7. При сульфировании 2-Н. конц. H_2SO_4 (80 °С) или олеумом при 20–80 °С сульфогруппа вступает в положения 5,6,7 или 8; при взаимод. с SO_3 и $ClSO_3H$ – в положение 1 с образованием 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (к-ты Тобиаса). При дальнейшем сульфировании сульфокислот группа SO_3H вступает в положения 6 и 8 или 5 и 7. Окисление 1-Н. кислородом приводит к фталимиду и фталевому ангидриду, окисление 2-Н. в присут. V_2O_5 при 400–420 °С – к фталимиду и HCN. Н. легко диазотируются с образованием солей диазония.

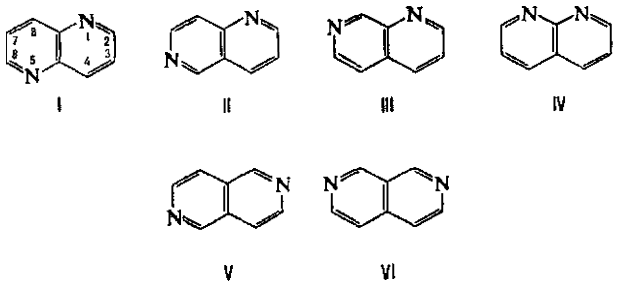
1-Н. получают нитрованием нафталина с послед. гидрированием образовавшегося нитронафталина (кат. – Ni или Cu) или действием Na_2S_2; 2-Н. может быть получен взаимод. 2-нафтола с NH_4HSO_3 и NH_3 (180 °С, 1,5 МПа).

1-Н. – полупродукт в синтезе азокрасителей, исходное в-во в произ-ве аминонафталинсульфокислот, 1-нафтола, некрых гербицидов и пигментов. N-Фенил-1-нафтиламин и N-фенил-2-нафтиламин – антиоксиданты каучуков.

2-Н. – канцероген; пром-сть СССР его не производит.

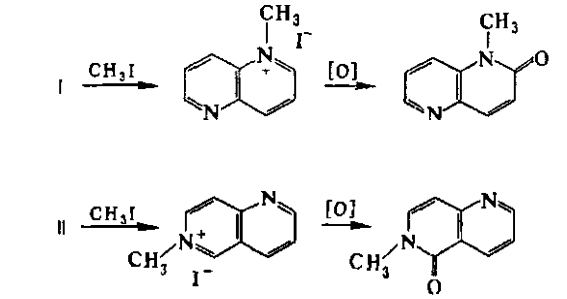
Лит.: Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 222–93. *Н. Б. Карпова.*

НАФТИРИДИ́НЫ (пиридопиридины), мол. м. 130,15. Известно шесть возможных изомеров: 1,5-Н. (ф-ла I), т. пл. 75 °С; 1,6-Н. (II), т. пл. 35–36 °С; 1,7-Н. (III), т. пл. 64 °С; 1,8-Н. (IV), т. пл. 98–99 °С; 2,6-Н. (V), т. пл. 118–119 °С, 2,7-Н. (VI), т. пл. 92–94 °С. Молекулы Н. плоские.

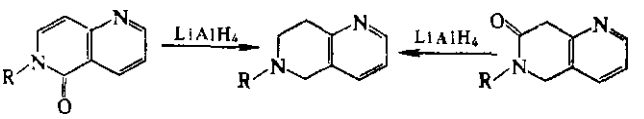


I II III IV V VI

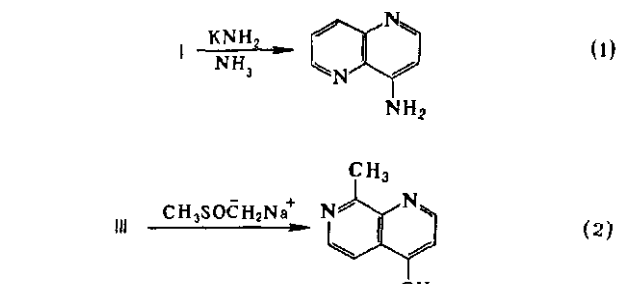
Н. – более слабые основания, чем хинолин и изохинолин; для 1,5-Н. pK_a 2,91, для 1,6-Н. pK_a 3,78. Алкилирование Н. идет по одному или обоим атомам N, причем в случае 1,6- и 1,7-Н. атака прежде всего направляется на т. наз. изохинолиновые атомы N с образованием продуктов моноалкилирования – ионов 6- и 7-алкилнафтиридиния соотв. Продукты моноалкилирования Н. легко окисляются под действием $K_3Fe(CN)_6$ в щелочной среде до N-алкил-α-нафтиридинонов, напр.:



Восстановление Н. действием Na в спирте приводит к *транс*-декагидронафтиридинам, каталитич. гидрирование в присут. PtO_2 или Pd – к тетрагидронафтиридинам (идет восстановление одного из пиридиновых циклов). Действие $LiAlH_4$ на N-алкил-α-нафтиридиноны дает тетрагидронафтиридины:

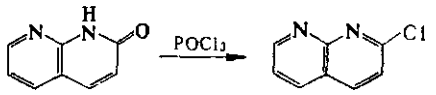


Н – электронодефицитные гетероароматич. системы. Они с трудом вступают в р-ции электроф. замещения. Так, для незамещенных Н. известно лишь бромирование, к-рое осуществляется при нагр. с Br_2 в олеуме или действии Br_2 в CCl_4 в присут. пиридина и идет в β-положение к гетероатому. При избытке Br_2 м.б. получены дизамещенные Н.; напр., из 1,7-Н. – 3,5-дибром-1,7-нафтиридин. Бромирование Н. при высокой т-ре в газовой фазе, идущее по радикальному механизму, направляется в α-положение к гетероатому; напр., бромирование 1,5-Н. при 500 °С приводит гл. обр. к 2,6-дибром-1,5-нафтиридину. Нитрование идет лишь для Н., содержащих электронодонорные заместители, напр. для нафтиридинонов. Н. легко реагируют с *нуклеофилами*, напр. подвергаются аминированию по *Чичибабина реакции* (уравнение 1), метилированию метилсульфинилметильным анионом, получаемым действием сильных оснований на ДМСО (2), по α- и γ-положениям к атомам N. Галогензамещенные Н. обменивают атом галогена на разл. нуклеофилы (3).

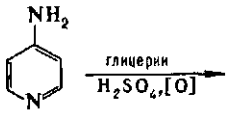


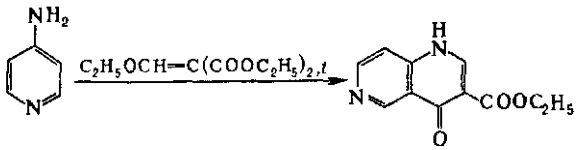
Nu = OH, NH_2, $NHNH_2$

Гидроксинафтиридины, существующие в таутомерной форме нафтиридинонов, при действии $POCl_3$ превращ. в хлорпроизводные, напр.:



Н. обычно получают методами, аналогичными методам синтеза хинолинов. Незамещенные Н. могут быть получены из аминопиридинов по *Скраупа реакции*, замещенные – конденсацией аминопиридинов с этоксиметиленмалоновым эфиром, напр.:





Н.– структурные фрагменты нек-рых алкалоидов. Ряд производных Н. обладает физиол. активностью; в частности, известны модифицир. пенициллины (апальцилин) и цефалоспорины, содержащие остатки 1,5-Н.; 7-метил-1-этил-4-оксо-1,8-*нафтиридин*-3-*карбоновая* к-та (налидиксовая к-та, или невиграмон) – антибактериальный препарат.

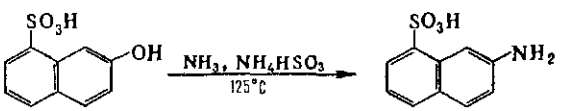
Лит.: Чуба В., «Химия гетероциклических соединений», 1979, № 1, с. 3–16; Норовян А. С., Пароникян Е. Г., Вартанян С. А., «Хим.-фармацевтич. ж.», 1985, № 7, с. 790–800; Paudler W. W., Kress T. J., в сб.: Advances in Heterocyclic Chemistry, v. 11, N. Y., 1970, p. 127–75; Van der Plas H. C., Wozniak M., Van den Haak H. J., там же, v. 33, N. Y., 1983, p. 95–146; Paudler W. W., Sheets R. M., там же, v. 33, N. Y., 1983, p. 147–84.

Л. И. Беленький.

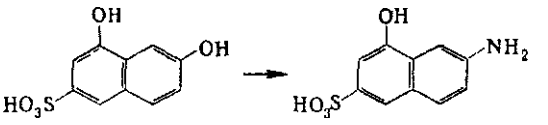
НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛО́ТЫ, соед. общей ф-лы $(HO)_nC_{10}H_{8-(n+m)}(SO_3H)_m$. Для Н., наряду с номенклатурой ИЮПАК, используют традиц. наименования, исходящие из назв. соответствующих нафтолов, а также тривиальные назв.; напр., 4-гидроксинафталин-2-сульфокислота наз. 1-нафтол-3-сульфокислотой или к-той Армстронга – Виина.

Н.– бесцв. кристаллы, *расплывающиеся* на воздухе; хорошо раств. в воде, плохо – в разб. минер. к-тах; высаливаются из р-ров солей и к-т. Большинство Н. не имеют четких т-р *плавления*, поэтому их обычно идентифицируют в виде амидов, сульфохлоридов, О-этоксикарбонилсульфохлоридов, солей с аминами и др. производных (см. табл.).

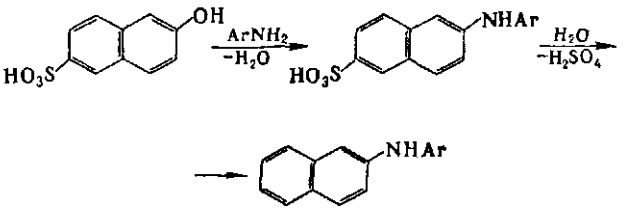
Н. обладают св-вами *фенолов* и ароматич. *сульфокислот*. При кислотном гидролизе легко отщепляют сульфогруппу, находящуюся в α-положении к группе ОН, превращаясь в нафтолы. При щелочном плавлении Н. могут обменивать сульфогруппу на гидроксил, причем активность группы SO_3H в этой р-ции зависит от положения в молекуле гидроксильной группы. Наиб. легко такая р-ция протекает в случае 2-гидроксинафталин-7- и 7-гидроксинафталин-2-сульфокислоты; 1-гидроксинафталин-2- и 4-гидроксинафталин-1-сульфокислоты сульфогруппу не обменивают. Н. со своб. *м*-положением относительно группы ОН образуют с водными р-рами NH_3 и NH_4HSO_3 аминонафталинсульфокислоты (р-ция Бухерера), напр.:



В Н. с двумя группами ОН на NH_2 обменивается группа ОН, не находящаяся в *м*-положении относительно группы SO_3H:



При нагр. с ароматич. аминами Н. превращ. в соответствующие арилнафтиламины, напр.:



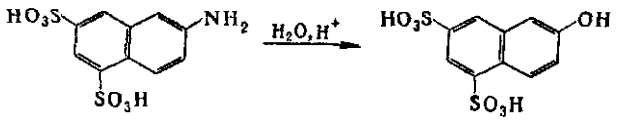
С ароматич. диазосоединениями Н. образуют разл. *азокрасители*.

Получают Н. гл. обр. сульфированием нафтолов. При сульфировании 98%-ной H_2SO_4 1-нафтол превращ. в 1-гидроксинафталин-2-сульфокислоту с примесью 4-гидроксипроизводного; с двумя эквивалентами H_2SO_4 образует 4-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоту. 2-Нафтол при сульфировании при 0 °С превращ. сначала в 3-гидроксинафталин-1-сульфокислоту, с 10 эквивалентами H_2SO_4 – в 3-гидроксинафталин-1,4-дисульфокислоту; повышение т-ры р-ции приводит к смеси сульфокислот. Др. способы получения Н.– сплавление ди- и полинафталинсульфокислот со щелочью, гидролиз хлорнафталинсульфокислот в щелочной

СВОЙСТВА НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

Положение заместителей в цикле		Тривиальное название	Т. пл., °С	Т.пл. нек-рых производных, °С
OH	SO_3H			
1	2	–	–	87,5 (О-ацетилсульфохлорид)
4	2	К-та Армстронга–Виила		140 (О-этоксикарбонилсульфохлорид)
4	1	К-та Невиля–Винтера	170 (с разл.)	233 (амид)
5	1	L-Кислота	120	80 (амид)
2	5	–	–	112 (О-этоксикарбонилсульфохлорид)
2	8	–	–	105 (О-этоксикарбонилсульфохлорид)
2	1	К-та Тобиаса	100	158 (*сульфамид*)
3	2	–	–	110 (сульфамид)
6	1	–	–	101 (О-этоксикарбонилсульфохлорид)
6	2	К-та Шеффера	167	196 (соль с диэтиламином)
7	2	F-Кислота	115–116	103 (этоксинафталинсульфохлорид)
7	1	Кроцеиновая к-та	–	129 (О-ацетилсульфохлорид)
8	1	Окси-*пери*-кислота	180	–
4,5	1	Диокси-S-кислота	–	–
6,7	2	Диокси-R-кислота	–	–
3	2,7	R-Кислота	–	121 (этоксинафталинсульфохлорид)
3	1,5	Оксикислота Казеллы	–	–
4	1,6	К-та Данлса, D-кислота	–	–
4	1,3	–	–	–
4	1,5	К-та Шелкопфа	–	–
4	2,5	Окси-Е-кислота	–	–
4	2,7	Оксикислота Фрейнда	–	–
4,5	2,7	Хромотроповая к-та	–	–
7	1,3	G-Кислота	–	220 (бензилтиурониевая соль)
8	1,3,6	Оксикислота Коха	–	–

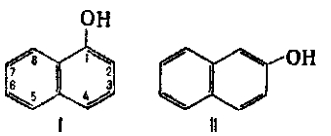
среде, взаимод. аминонафталинсульфокислот с NH_4HSO_3 или их кислотный гидролиз при нагр., напр.:



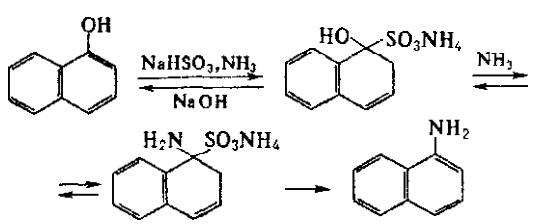
Н. широко применяют в произ-ве разл. красителей для ткани, кожи, фото- и кинопленки, светочувствит. бумаги, в качестве исходных в-в для получения дигидроксинафталинов, кислотно-основных флуоресцирующих индикаторов.

Лит. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955; Дональдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963; Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981, p. 736–39.
И. В. Хвостов

НАФТО́ЛЫ, мол. м. 144,16. 1-Н. (α-Н., ф-ла I) и 2-Н. (β-Н., II) бесцв. кристаллы (см. табл.) со слабым фенольным запахом; хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле, плохо – в воде.



По хим. св-вам – типичные *фенолы*. С водными р-рами щелочей образуют р-римые в воде соли. С ангидридами и хлорангидридами орг. к-т дают ацетильные производные, со спиртами в присут. HCl или H_2SO_4 – эфиры, напр. метиловый эфир 2-Н. («яра-яра»), т. пл. 72–73 °С, т. кип. 274 °С; эфиры раств. в этаноле, не раств. в воде. При нагр. с $NaHSO_3$ и NH_3 Н. образуют бисульфитные производные, к-рые с избытком NH_3 превращ. в нафтиламины (р-ция Бухерера–Лепти), напр.:



Н. легко вступают в р-ции электроф. замещения. При галогенировании под действием NaClO 1-Н. образует 2-хлор-1-нафтол, а 2-Н. – 1-хлор-2-нафтол, под действием SO_2Cl_2 соотв. – 4-хлор-1-нафтол и 1,4-дихлор-2-нафтол. При сульфировании 98%-ной H_2SO_4 1-Н. превращ. в 1-гидроксинафталин-2-сульфокислоту с примесью 4-гидроксинафталин-1-сульфокислоты, с 2 молями H_2SO_4 образует 4-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоту. 2-Н. при сульфировании при 0 °С превращ. сначала в 3-гидроксинафталин-1-сульфокислоту, с 10 эквивалентами H_2SO_4 – в 3-гидроксинафталин-1,4-дисульфокислоту; повышение т-ры р-ции приводит к смеси сульфокислот.

При нитровании 1-Н. 65%-ной HNO_3 в CH_3COOH нитрогруппа вступает в положение 2, в $CHCl_3$ – в положения 2 и 4. При нитровании 2-Н. под действием NO_2 нитрогруппа сначала вступает в положение 1, а затем в 6. С диазосоединениями 1-Н. сочетается по положению 4, а затем 2, 2-Н – по положению 1. Гидрирование 1- и 2-Н. в кислой среде в присут. Pt (70 °С, 0,3 МПа) приводит соотв. к 5- и 6-гидрокситетралинам, в щелочной среде в присут. Ni или Pd/C (60–70 °С, 1,2–1,4 МПа) – к 1- и 2-гидрокситетралинам.

Сухие Na-соли Н. подобно фенолятам реагируют с CO_2 с образованием гидроксикарбоновых к-т. Так, 1-Н. при 170 °С

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАФТОЛОВ

Показатель	1-Н.	2-Н.
T пл., °С	96,1	122
T. кип., °С	288 (с возг.)	295
		154–155/2 мм рт. ст.
d_4^{20}	1,224	1,217
n_D^{20}	–	1,548 и 1,712*
pK_a (20 °С)	1,4	1,14
μ (бензол, 25 °С), Кл·м	$4,84 \cdot 10^{-30}$	$5,13 \cdot 10^{-30}$

* Двойное лучепреломление

превращ. в 1-гидроксинафталин-2-карбоновую к-ту, а 2-Н. при 130 °С – в 2-гидроксинафталин-1-карбоновую к-ту; последняя при 200–250 °С перегруппировывается в 3-гидроксинафталин-2-карбоновую к-ту.

1-Н. получают гидролизом 1-нафтиламина или 5-аминонафталин-1-сульфокислоты под действием 20%-ной H_2SO_4 при 185–240 °С под давлением (выход 69–73%), взаимод. 1-нафтиламина с $NaHSO_3$ и NaOH, сплавлением Na-соли нафталин-1-сульфокислоты с NaOH при 300 °С (выход 93%), а также окислением тетралина O_2 или воздухом при 100–130 °С (кат. – MoO_2) с послед. дегидрированием в присут. Ni при 200–400 °С.

2-Н. получают щелочным плавлением нафталин-2-сульфокислоты при 300–315 °С (выход 70–82%), окислением 1-изопропил-2-нафтиламина O_2 или воздухом при 110 °С (кат. – стеарат Na, NaOH или MnO_2) с послед. гидролизом, а также гидролизом 2-хлориафталина водой (кат. – CuO/SiO_2, 270–290 °С).

Н. – промежут. продукты в синтезе азокрасителей. 1-Н. – исходное в-во для получения 1-гидроксинафталин-2-карбоновой к-ты, 1-нафтилмочевины (зооцид). 2-Н. – исходное в-во в произ-ве 2-гидроксинафталин-3-карбоновой к-ты, 2-гидроксинафталинсульфокислот, 2-нафтиламина и 2-фенилнафтиламина, сильный антисептик, антиоксидант скипидара и каучуков; этиловый эфир 2-Н. (неролин, или бромелия) – душистое в-во в парфюмерии. Смесь 2-Н. с тринитробензолом, тринитротолуолом и динитрохлорбензолом – фунгицид. Для 2-Н. т. всп. 153 °С, ПДК 0,1 мг/м³.

Лит. Дональдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 302–27.
И. Б. Карпова

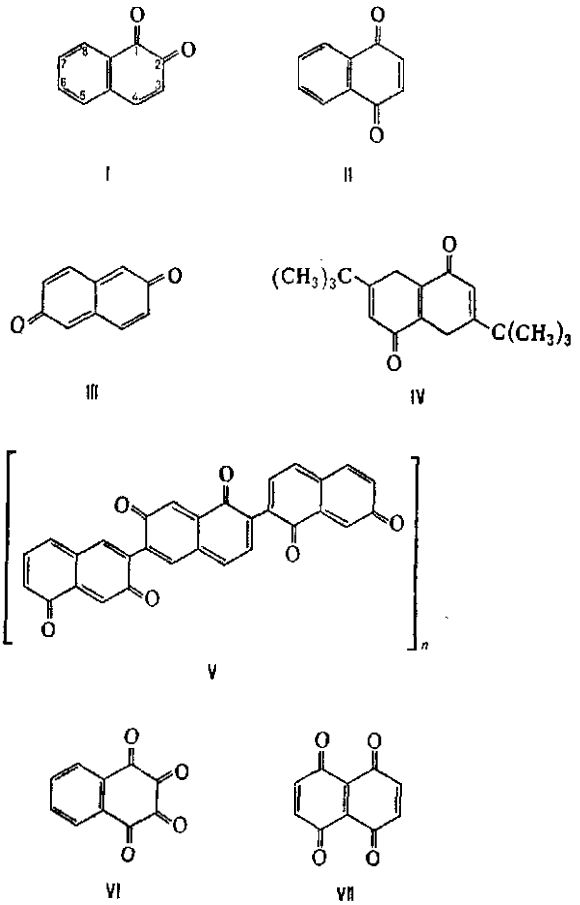
НАФТОХИНО́НЫ, хиноны нафталинового ряда. Среди монохинонов в своб. виде существуют 1,2-(α-), 1,4-(β-) и 2,6-(*амфи*-) Н. (ф-лы I–III соотв.); незамещенный 1,5-Н. нестабилен, известен в виде 3,7-*бис*-(*трет*-бутил)-1,5-нафтохинона (ф-ла IV); 1,7-Н. существует в виде полинафтохинона (V). Из дихинонов в своб. виде существуют 1,2,3,4- и 1,4,5,8-нафтодихиноны (VI и VII соотв.).

Н. – кристаллы от желтого до красно-желтого цвета (см. табл.); хорошо раств. в полярных орг. р-рителях, плохо – в воде; соед. II перегоняется с паром.

Н. по хим. св-вам аналогичны *бензохинонам*. Сильные окислители; легко восстанавливаются до соответствующих гидрохинонов. 1,4- и 2,6-Н. образуют с соответствующими гидрохинонами хингидроны – соотв. зеленые (т. пл. 123–

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НАФТОХИНОНОВ

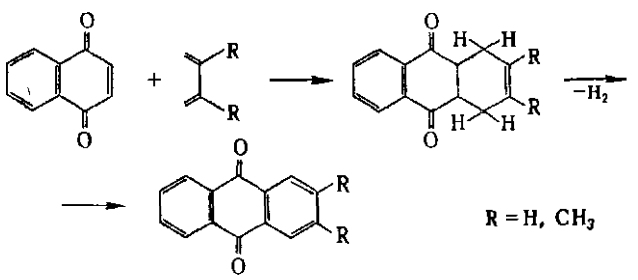
Соединение	Мол. м.	*T* пл., °С	Плотн., г/см³	Окислит.-восстановит. потенциал, E^0, В (H_2O, 25 °С)
1,2-Нафтохинон	158,16	145–147	1,45	0,576
1,4-Нафтохинон	158,16	128,5	1,42	0,484
2,6-Нафтохинон	158,16	135	1,45	0,76
2-Метил-1,4-нафтохинон (менадион)	172,2	106	1,45	0,422
2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон (дихлон, фигон)	227,05	193	1,45	0,499
1,2,3,4-Нафтодихинон	188,1	131	1,45	–
1,4,5,8-Нафтодихинон	188,1	220	1,45	0,972



124 °С) и сине-зеленые кристаллы (т. пл. 125–126 °С). С гидроксиламином дают оксимы; 1,2-Н. и 1,2,3,4-Н. с 1,2-фенилендиамином образуют конденсир. производные феназина.

Соед. I и II под действием $(CH_3CO)_2O$ в H_2SO_4 превращ. в 1,2,4-триацетоксинафталин; в CH_3COOH (кат.–I_2) присоединяют Cl_2 или Br_2 с образованием 3,4-дигалоген-1,2-нафтохинона и 2,3-дигалоген-1,4-нафтохинона соотв.; под действием щелочного р-ра H_2O_2 или O_2 воздуха окисляются до 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (см. также *Оксинафтохиноны*). 1,2-Н. нитруется смесью HNO_3 и H_2SO_4 и бромируется по положению 3; разб. HNO_3 окисляется до фталевой к-ты; при нагр. с р-ром Na_2SO_3 образует 3,4-дигидроксинафталин-1-сульфокислоту.

1,4-Н. нитруется до смеси 5-(выход 70%) и 6-нитропроизводных, под действием конц. HNO_3 в CH_3COOH окисляется до фталевой к-ты и 5-гидрокси-1,4-нафтохинона; с солями арилдиазония образует 2-арил-1,4-нафтохиноны; вступает в диеновый синтез с бутадиеном или его замещенными с образованием тетрагидроантрахинонов, к-рые дегидрируются (напр., фталевым ангидридом) до антрахинонов:



В пром-сти 1,4-Н. получают гл. обр. газофазным или жидкофазным окислением нафталина. В первом случае окисление проводят O_2 или воздухом при 250–450 °С, давлении 0,1–1 МПа (кат.–V_2O_5, V_2O_5–Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2–WO_3, B_2O_3, фосфаты щелочных металлов); во втором – действием $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 или в CH_3COOH (выход 50%). При газофазном окислении осн. побочный продукт р-ции – фталевый ангидрид. Др. метод получения – окисление 1-нафтола действием O_2 в ДМФА (кат.– комплекс Со–салкомин, выход 90%). 1,2-Н. и 1,4-Н. могут быть также получены окислением соответствующих нафталиндиолов, аминонафтолов или нафтилендиаминов действием $FeCl_3$ в разб. HCl или Cr_2O_3. 2-Метил-1,4-нафтохинон получают окислением 2-метилнафталина солями хромовой к-ты (выход 85–90%).

2,6-Н. синтезируют окислением 2,6-нафталиндиола PbO_2 в бензоле, соед. IV – действием 2,3-дихлор-5,6-дицианно-1,4-бензохинона на 3,7-*бис*-(*трет*-бутил)-1,5-нафталин. Нафтохиноны ф-л VI и VII м. б. получены окислением соотв. 2,3-дигидрокси- и 5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинонов под действием HNO_3 в CH_3COOH, $FeCl_3$ в разб. HCl или PbO_2 в бензоле; полинафтохинон V – окислением 1,7-нафталиндиола разб. HNO_3 или O_2 при 350 °С.

Н. и их производные имеют большое практич. значение. 1,4-Н. – промежут. продукт в синтезе кубовых красителей и антрахинонов; катализатор в произ-ве синтетич. каучука и полиакрилатов; ингибитор коррозии. 2-Метил-1,4-нафтохинон – витамин K_3; 2-хлорметил-1,4-нафтохинон – антибактериальный препарат. 2,3-Дихлор-1,4-Н. – полупродукт в синтезе индантреновых красителей, фунгицид; 6-бром-1,2-нафтохинон (бонафтон) – противовирусный препарат; полинафтохинон – катализатор окислит. дегидрирования.

ПДК для 1,4-Н. 0,1 мг/м^3, для 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона 0,5 мг/м^3.

Лит.: Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 459, 519; Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 17, Weinheim, 1979.

Н. Б. Карпова.

НЕБЕНЗО́ИДНЫЕ АРОМАТИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, карбоциклич. соед., не содержащие бензольных ядер, но характеризующиеся *ароматичностью*. К ним относятся, напр., [14]аннулен (см. *Аннулены*), *тропилия соединения*, *тропоны*, циклопентадиенид-анион (см. 1,3-*Циклопентадиен*).

НЕВАЛЕ́НТНЫЕ ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЯ, взаимодействия атомов, не связанных хим. связью. В классич. теории хим. строения для геом. конфигураций молекулы, близких к равновесной, предполагается возможным альтернативное разделение взаимодействий всех атомов, образующих молекулу, на два класса: главные (валентные) и второстепенные (невалентные). Такая классификация предполагает существование для соседних пар атомов локализованных хим. связей, что оправдывается для мн. соединений. Согласно теории спин-валентности (см. *Валентных связей метод*), значит. вклад в выражение для энергии связи дают обменные интегралы, к-рые быстро убывают при увеличении расстояния между атомами, что именно и позволяет выделить валентные взаимод., для к-рых эти интегралы велики, и Н. в., для к-рых обменные составляющие малы (см. *Молекулярные интегралы*). В методе мол. орбиталей такая классификация взаимодействий оправдывается возможностью перехода при расчетах к мол. орбиталям, локализованным на связях.

Понятие «Н. в.» используют при расчетах потенц. энергии системы (молекулы, кристалла, жидкости) на основе простых аналит. моделей типа модели атом-атомных потенциалов. Предполагается, что изменение потенц. энергии при изменении геом. конфигурации молекулы м. б. представлено в виде отдельных вкладов, сопоставляемых изменениям длин связей, валентных и торсионных углов, а также вкладов, соответствующих внутримолекулярным Н. в. атомов, разделенных по меньшей мере тремя (реже – двумя) хим. связями. В широком смысле – термин «Н. в.» относят и к межмол. взаимодействиям.

Для описания атом-атомных Н. в. обычно используют модельные потенциалы Леннард-Джонса либо Букингема

(см. *Межмолекулярные взаимодействия. Молекулярная механика*), дополняемые электростатич. членами, описывающими кулоновское взаимод. эффективных зарядов на атомах в молекуле. Определение (калибровку) параметров аналит. потенциалов Н. в. производят подгонкой ряда рассчитанных св-в системы (теплот сублимации, колебат. частот, параметров кристаллич. структуры и др.) к соответствующим эксперим. данным или данным неэмпирич. квантовохим. расчетов (см. *Неэмпирические методы*). Параметрам этих потенциалов придают определенный физ. смысл (типа эффективных зарядов па атомах).

Несмотря на ряд серьезных допущений, представление потенц. энергии с помощью потенциалов Н. в. позволяет с хорошей точностью судить о конформации молекул, равновесной кристаллич. структуре, рассчитывать частоты внутри- и межмол. колебаний, упругие св-ва в-ва, термодинамич. ф-ции, локальную структуру дефектов в кристаллах, ф-ции радиального распределения в жидкостях, вириальные коэф. в газах, параметры адсорбции газов на твердых телах и т. п. Полезным св-вом модели атом-атомных потенциалов является возможность описания одними и теми же потенциалами широкого круга родственных по хим. строению мол. систем («переносимость» потенциалов).

Для *нежестких молекул* обоснованность применения подобных моделей разделения всех взаимод. на главные и Н. в. в ряде случаев перестает быть справедливой.

Лит. Дашевский В. Г., Конформационный анализ органических молекул, М., 1982; Буркерт У., Эллинджер Н., Молекулярная механика, пер. с англ., М., 1986, Коффи У., Ивенс М., Григолини П., Молекулярная диффузия и спектры, пер. с англ., М., 1987.

НЕГАТИ́ВНЫЙ ПРОЦЕ́СС, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

НЕЁЛЯ ТО́ЧКА, см. в ст. *Кюри точка.*

НЕЖЁСТКИЕ МОЛЕ́КУЛЫ, молекулы, у к-рых малые изменения энергии или пространств. расположения атомных ядер (геом. конфигурации) приводят к существенным, подчас качеств., изменениям св-в. Нежесткость присуща, как правило, лишь отдельным состояниям молекулы, тогда как при переходе к др. состояниям она отсутствует.

Понятие «Н. м.» возникло в связи с тем, что квантовомех. описание мол. систем проводится в рамках *адиабатического приближения* традиционно, на основе след. модели: движение электронов и ядер адиабатически разделяется; поведение каждого из электронов определяется в одноконфигурац. приближении соответствующей мол. орбиталью (напр., в приближении самосогласованного поля; см. *Молекулярных орбиталей методы*); для представления движения ядер их рассматривают как систему связанных гармонич. осцилляторов (или ангармонич. осцилляторов Морса), совершающих малые колебания вблизи положения равновесия; вся молекула к тому же вращается как единое жесткое целое (жесткий ротатор). Если эта модель приемлема для описания молекулы и все отклонения от нее при переходе к точному описанию м. б. учтены как малые поправки (малые возмущения), молекулу наз. жесткой. Для «жесткой» модели характерна единств. равновесная ядерная конфигурация, к-рой отвечает четко выраженный минимум потенц. энергии, и малые (по сравнению с межъядерными расстояниями) амплитуды колебаний ядер. Если молекула обладает неск. устойчивыми равновесными ядерными конфигурациями, жесткую модель применяют в тех случаях, когда энергия активации перехода между этими конфигурациями (потенц. барьер) превышает при обычных т-рах ~100 кДж/моль.

Как правило, жесткая модель удовлетворительно описывает лишь низшие колебательно-вращат. энергетич. уровни осн. электронного состояния молекул большинства хим. соединений. Симметрия жестких молекул определяется точечной группой симметрии равновесной ядерной конфигурации, по неприводимым представлениям к-рой классифицируются состояния таких молекул. Физ. методы (газовая электронография, ЯМР и др.) позволяют определять точечную группу симметрии и параметры равновесной конфигурации. К жестким молекулам относят как простые молекулы, напр. CO_2, BCl_3, SO_3, CH_4, SF_6, так и нек-рые сложные мол. системы, напр. бензол, адамантан, карбораны. Нарушения применимости жесткой модели наз. эффектами нежесткости, а молекула в соответствующем состоянии считается нежесткой. Следует отметить, что повышение точности эксперим. исследований приводит, как правило, к расширению числа Н. м. Иногда выделяют и промежут. случаи – т. наз. полужесткие молекулы. Н. м. могут обладать неск. равновесными ядерными конфигурациями. Различают структурно-нежесткие и электронно-нежесткие молекулы, в зависимости от того, для какой из подсистем молекулы – ядер или электронов – существенно отклонение от жесткой модели. Для структурно-нежестких молекул существенно, что колебания ядер по форме отличаются от гармонических либо характерных для ангармонич. осцилляторов Морса; в частности, амплитуды колебаний велики и сравнимы по порядку величины с длинами связей. Если при малых изменениях равновесной геом. конфигурации ядер молекулы происходит резкая перестройка электронной конфигурации, говорят об электронной нежесткости.

Структурно-нежесткие молекулы характеризуются тем, что потенциал, поле к-рого определяет колебания ядер, слабо меняется вдоль одной или неск. пространств. координат. Движения по этим координатам наз. нежесткими движениями. Колебания ядер происходят с большой амплитудой, а осн. частота колебаний вдоль «нежесткой» координаты обычно гораздо меньше частот «жестких» валентных и деформац. колебаний и может приближаться даже к характерным величинам вращат. частот. При переходе от одних колебат. состояний к другим заметно меняется средняя геом. конфигурация молекулы. Достаточно малые внеш. воздействия, обусловленные, напр., окружением молекулы в конденсир. фазе, заметно меняют вероятность распределения ядер в разл. областях пространства. Жесткие молекулы, наоборот, сохраняют свою геом. конфигурацию при таких воздействиях.

Отдельные классы структурно-нежестких молекул были известны давно; напр., молекулы со слабо заторможенным внутр. вращением (см. *Внутреннее вращение молекул*), а также молекулы, изомеры к-рых переходят друг в друга при тепловом движении, т. е. при энергиях возбуждения порядка неск. RT ($\approx$2,5 кДж/моль при 300 К) (T – абс. т-ра, R – газовая постоянная), так что равновесие между такими изомерами (конформерами) устанавливается быстро даже при сравнительно низких т-рах. Так, в молекуле этана барьер внутр. вращения равен ~12 кДж/моль, а в молекуле метилгермана – всего лишь ~5 кДж/моль. При таутомерных превращ. барьер также подчас настолько мал, что равновесие между таутомерами устанавливается очень быстро и выделить их в изолир. состоянии оказывается невозможным (см. *Таутомерия*).

Н. м. являются соли кислородсодержащих к-т и комплексные галогениды металлов, напр. $RbNO_3$, $KClO_4$, $LiAlF_4$ и т. п. Так, у молекул галогенидов в газовой фазе имеется, как правило, жесткий остов типа AlF_4, вокруг к-рого относительно свободно может перемещаться остаток, напр. Li. Хим. связь в таких соед. по характеру очень близка к ионной. На *поверхности потенциальной энергии* (ППЭ) того или иного электронного состояния этих молекул имеется обычно неск. эквивалентных (или почти эквивалентных) минимумов, отделенных друг от друга невысокими барьерами; так, у $LiAlF_4$ имеется 4 минимума, отвечающих расположению атома Li над гранями тетраэдра AlF_4. Такого рода молекулы наз. политопными. К числу политопных молекул относят и молекулы типа PF_5, на ППЭ к-рой эквивалентные минимумы отвечают конфигурации треугольной бипирамиды симметрии D_{3h}. Эти конфигурации при определенных колебаниях переходят друг в друга: молекула как бы поворачивается (с сохранением вращат. момента импульса) от одной конфигурации к другой, эквивалентной первой. Такое колебат. движение наз. *псевдовращением* Берри, а молекулы, у к-рых оно проявляется, иногда наз. стереохимически не-

жесткими (см. *Политопные перегруппировки*). К движениям с большой амплитудой и переходами между эквивалентными минимумами относится также инверсия пирамидальных молекул, напр., аммиака и аминов.

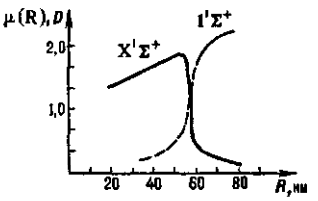
У молекул типа LiNC нет эквивалентных минимумов, однако тот желоб на ППЭ, вдоль к-рого совершает нежесткие колебания ядро Li, очень пологий: вдоль этого желоба конфигурации на ППЭ отвечает абс. минимум; кроме того, имеются неглубокие минимумы для *Т*-образной конфигурации и для почти линейной конфигурации LiCN на ~3,1 и 9,7 кДж/моль выше абс. минимума соответственно. Частота деформац. колебания составляет вблизи конфигурации LiNC ок. 100 $см^{-1}$, т.е. 1,2 кДж/моль. По мере увеличения колебат. возбуждения молекула меняет свою среднюю геом. конфигурацию: если в осн. состоянии это линейная конфигурация LiNC, то при переходе в более высокие колебат. состояния конфигурация становится все более изогнутой. У молекулы RbCN минимум на ППЭ отвечает треугольной конфигурации, тогда как линейным конфигурациям RbCN и RbNC (с небольшим локальным минимумом) отвечают более высокие энергии (на 500 и 2000 $см^{-1}$ соотв.).

Если движения ядер с большими амплитудами происходят в области одного минимума на ППЭ, молекулу наз. *локально-нежесткой*. Если же при таких движениях происходят перемещения атомов или групп атомов из одной области пространства в другую или даже перестройка скелета молекулы (напр., при таутомерных превращ.), молекулы наз. *глобально-нежесткими*. У глобально-нежестких молекул на ППЭ обычно имеется неск. близких по энергии минимумов, разделенных низкими (порядка энергии теплового движения) потенц. барьерами.

Если в нек-ром нестационарном состоянии молекулы волновая ф-ция, описывающая движение ядер, локализована у одного из минимумов ППЭ, то при послед. эволюции этого состояния во времени рано или поздно возникает состояние, также нестационарное, в к-ром волновая ф-ция будет локализована у др. минимума. Время, к-рое система проводит в одном из минимумов (или время, за к-рое происходит такой переход), обычно наз. временем жизни в этом минимуме. Чем выше барьеры между минимумами и чем они шире, тем больше время жизни мол. системы в соответствующем минимуме ППЭ. У структурно-нежестких молекул времена жизни в отдельных минимумах, отвечающих нежестким движениям, обычно малы. Так, у PF_5 частота перехода из одной конфигурации симметрии D_{3h} в другую, ей эквивалентную, равна 10^5 Гц, т.е. время жизни в одном из минимумов составляет 10^{-5} с. Поэтому метод ЯМР, характеристич. время измерений к-рого составляет от 10^{-1} до 10^{-9} с, не позволяет различить неэквивалентные аксиальные и экваториальные атомы F, тогда как электронографич. эксперимент с характеристич. временем измерений порядка 10^{-20} с допускает обнаружение их различий: равновесное расстояние между ядрами $R_e(P-F_{акс}) = 0{,}1577$ нм, $R_e(P-F_{экв}) = 0{,}1534$ нм. Малые времена жизни характерны и для оптич. изомеров хиральных аминов, к-рые при комнатной т-ре оптически неактивны именно из-за быстрого превращ. одного изомера в другой и обратно (каждый из оптич. изомеров также отвечает нестационарному состоянию с большим или меньшим временем жизни).

Симметрия структурно-нежестких молекул описывается т. наз. перестановочно-инверсионной группой, включающей группу перестановок тождеств. ядер и группу инверсии, состоящую из тождеств. операции и операции инверсии. Число элементов перестановочно-инверсионной группы обычно весьма велико, однако если в молекуле выделить жесткие фрагменты, напр. метильные группы, аминогруппы, то это число значительно сокращается.

Электронно-нежесткие молекулы отличаются относительно резкими изменениями электронных св-в вблизи тех геом. конфигураций ядер, где происходит переход от одних электронных конфигураций, доминирующих в волновой ф-ции молекулы, к другим, т.е. происходит существ. изменение электронного распределения. Так, в основном состоянии у двухатомных молекул типа LiF, AlO и др. для равновесной конфигурации и вблизи нее характерен ионный тип связи: Li^+F^-, $Al^{2+}O^{2-}$ и т.п. Однако при увеличении межъядерного расстояния R, подчас достаточно близко от равновесного расстояния R_e, электронная конфигурация меняется, напр., с переходом к ковалентному типу связи и в конечном итоге – с переходом к диссоциац. пределу, отвечающему взаимод. двух нейтральных подсистем Li + F, Al + O и т.д. В тех областях пространства, где происходит такая смена доминирующей электронной конфигурации, наблюдается резкое изменение зависимости от R электронного дипольного момента $\mu_e(R)$, поляризуемости $\alpha(R)$, их производных по R и др. электронных св-в (см. рис.). Это приводит и к изменениям св-в, усредненных по колебаниям ядер, напр. к резким изменениям средних для каждого колебат. состояния дипольного момента, поляризуемости, а также вероятностей квантовых переходов. Так, в спектрах могут «пропадать» отдельные линии и полосы из-за очень малых величин соответствующих вероятностей переходов, поскольку эти вероятности перехода пропорциональны квадрату модуля матричных элементов дипольного момента перехода (см. *Квантовые переходы*). У ми. молекул существует неск. областей перестройки доминирующей электронной конфигурации, особенно в возбужденных электронных состояниях, что приводит к значит. усложнению поведения молекулы в таких состояниях, особенно при хим. превращениях.



Зависимость дипольного момента μ (в дебаях *D*) молекулы LiF от межъядерного расстояния R для основного $X^1\Sigma^+$ состояния и первого возбужденного $1^1\Sigma^+$ состояния того же типа симметрии.

С электрониой нежесткостью часто связаны *Яна – Теллера эффекты*, когда высокосимметричная конфигурация А ядер, приводящая к вырожденному электронному состоянию, оказывается конфигурацией локального максимума на ППЭ молекулы, тогда как минимумам на ППЭ отвечают конфигурации ядер B_1, B_2, ..., B_n с более низкой симметрией, переходящие друг в друга при операциях симметрии конфигурации А, причем в этих минимумах электронные конфигурации уже иные, чем в исходном вырожденном состоянии. Такие минимумы к тому же часто бывают разделены невысокими барьерами, что создает благоприятные условия для проявления структурной нежесткости у соответствующих молекул.

Нежесткость молекул проявляется и в состояниях сильного вращат. возбуждения, особенно у высокосимметричных молекул, когда качественно изменяется распределение по энергии вращат. состояний. Так, у молекул типа сферич. волчка (CH_4, GeH_4 и т.п.) при больших значениях вращат. квантового числа J (порядка 40–100) энергетич. спектр вращат. уровней имеет «кластерную» структуру: он состоит из системы «кластеров», включающих по 8 очень близко расположенных уровней (на расстоянии 10^{-4} $см^{-1}$ и менее), тогда как сами «кластеры» удалены друг от друга на значительно большие расстояния (порядка 10^{-1} $см^{-1}$ и более). При нек-рых значениях J, зависящих от конкретной молекулы, кластерная структура (а вместе с ней и структура вращат. спектров) резко меняется: происходит, напр., перестройка и переход к кластерам, включающим по 6 уровней («вращат. фазовые переходы»). Такого типа нежесткость часто наз. вращательной.

Нежесткость отдельных видов движения в той или иной степени присуща всем молекулам, начиная с H_2 (в возбужденных электронных состояниях) и кончая сложными белковыми молекулами, у к-рых одновременно проявляются разл. типы нежесткости: почти своб. вращение вокруг отдельных связей, слабые изменения расстояний между отдельными фрагментами, допускающие, напр., интеркаля-

цию др. молекул, в частности антибиотиков и т. д. Проявления нежесткости молекул наблюдаются и на макроскопич. уровне, напр в виде необычной температурной зависимости теплоемкости или в виде необычно высоких значений энтропии, в т. ч. энтропии хим. р-ций с участием Н. м. В осн. эти проявления связаны со структурной нежесткостью, однако при хим. р-циях весьма существенна и электронная нежесткость.

Лит Жилинский Б И, Истомин В А, Степанов Н Ф, Колебательно-вращательные состояния нежестких молекул, в сб Современные проблемы физической химии, т 11, М., 1979, с 259 304, Пирсон Р, Правила симметрии в химических реакциях, пер с англ, М, 1979, Чаркин О П, Болдырев А И, в кн Итоги науки и техники, сер Неорганическая химия, т 8, М, 1980, Бункер Ф Р, Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия, пер с англ, М, 1981, Symmetries and properties of non-rigid molecules, ed by J Maruani, J Serre, Amst., 1983. *Н Ф Степанов*

НЕЗАМЕНИ́МЫЕ ЖИ́РНЫЕ КИСЛО́ТЫ, соед. общей ф-лы $CH_3(CH_2)_x(CH{=}CHCH_2)_y(CH_2)_zCOOH$, где $x = 1,4,5,7$, $y = 1-6$, $z = 0-7$ с общим числом атомов С от 18 до 24 и *цис*-конфигурацией. Первоначально к Н. ж. к. относили только линолевую и α-линоленовую к-ты, к-рые не синтезируются животным организмом и отсутствие к-рых в пище вызывает симптомы недостаточности жирных к-т, т. е. они являются действительно незаменимыми. В дальнейшем к Н. ж. к. стали относить соед. указанной ф-лы, к-рые синтезируются в животном организме и не являются незаменимыми в строгом смысле, однако способны устранять симптомы недостаточности. Все они метаболиты линолевой и α-линоленовой к-т. Число Н. ж. к. строго не определено.

Наряду с систематич. и тривиальными назв. для Н. ж. к. широко применяют сокращенные обозначения, в к-рых опускают назв. к-ты и приводят только общее число атомов С, число и расположение двойных связей. Напр., 9,12,15-октадекатриеновую к-ту (α-линоленовую) обозначают 9,12,15-$C_{18:3}$, или $\Delta^{9,12,15}$-$C_{18:3}$, или $18:3^{9,12,15}$. Применяют также обозначения, основанные на том, что при метаболизме Н. ж. к. в животном организме положение двойной связи, наиб. удаленной от группы COOH, относительно ω-углеродного атома к-ты, неизменно; при этом записывают общее число атомов С, число двойных связей (аллильных остатков *y*) и положение наиб. удаленной двойной связи, напр. для α-линоленовой к-ты 18:3 ω-3.

ω-Обозначения относят Н. ж. к. к определенному семейству: линолевой к-ты (ω-6) или α-линоленовой к-ты (ω-3), указывая на пути их биосинтеза и метаболизма.

Линолевая и α-линоленовая к-ты входят в состав растит. масел и животных жиров, др. к-ты содержатся только в животных жирах (табл. 1).

Н. ж. к.– жидкости, обладают св-вами ненасыщ. карбоновых к-т. Для них характерны большая скорость автоокисления и *цис, транс*-изомеризация в присут. щелочных катализаторов. Физ. св-ва Н. ж. к. приведены в табл. 2.

Биосинтез Н. ж. к. (см. рис.) осуществляется из олеиновой к-ты последовательно дегидрированием и удлинением молекулы на два атома С. При дегидрировании в животном организме новая двойная связь образуется только между группой COOH и ближайшей двойной связью, в растениях – между ω-метильной группой и ближайшей к ней двойной связью. Удлинение молекулы Н. ж. к. происходит у группы

Табл. 1 – **СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕЗАМЕНИМЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ЖИРАХ**, % ПО МАССЕ

Вид жира	Линолевая к-та	α-Линоленовая к-та	Арахидоновая к-та
Подсолнечное масло	59,8	–	–
Соевое масло	50,9	10,3	–
Оливковое масло	12,0	–	–
Хлопковое масло	50,8	–	–
Масло коровье топленое	1,7	0,6	0,09
Свиной жир	8–9	0,7	0,5
Говяжий жир	2–5	0,6	0,1
Бараний жир	3–4	0,9	0,1
Тресковый жир	0,3–2	0,3	1–4

Табл. 2 – **СВОЙСТВА КИСЛОТ ФОРМУЛЫ** $CH_3(CH_2)_x(CH{=}CHCH_2)_y(CH_2)_zCOOH$

x	*y*	*z*	Название к-ты	Мол м	Т пл, °С	Т кип, °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}
4	2	6	Линолевая	280 5	– 5	149/1	0,9022	1 4699
4	4	2	Арахидоновая	304 5	– 49 5	163/1	–	1,4824
1	3	6	α-Линоленовая	278,4	– 11,3	184/4	0,9164	1,4800
1	4	2	6,9,12,15-Октадекатетраеновая	276,4	– 57	–	–	–
1	5	2	5,8,11,14,17-Эйкозапентаеновая	302,44	– 54	–	–	–
1	6	1	4,7,10,13,16,19-Докозагексаеновая	328,48	– 44	–	–	–

COOH. Млекопитающие не способны синтезировать линолевую и α-линоленовую к-ты, но могут осуществлять превращения Н ж к., поступающих с пищей.

Биол. роль Н. ж. к. выяснена не полностью. Арахидоновая, 8,11,14-эйкозатриеновая и 5,8,11,14,17-эйкозапентаеновая к-ты – предшественники биосинтеза простагландинов и др. липопероксидов (простациклинов, тромбоксанов, лейкотриенов), а также обязательные компоненты всех биол. мембран. Отсутствие Н. ж. к. в пище подавляет рост молодых животных, угнетает репродуктивную ф-цию половозрелых, вызывает дерматиты, уменьшает коагулирующие св-ва крови и регулирует артериальное давление. Н. ж к. в нек-рой степени предотвращают развитие атеросклероза. Арахидоновая к-та в 10 раз активнее в нормализации этих нарушений, чем линолевая.

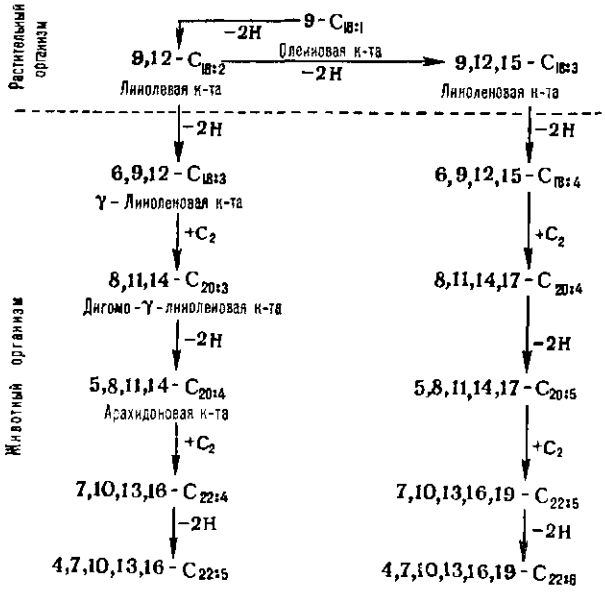


Схема биосинтеза незаменимых жирных кислот

Н. ж к. получают гидролизом растит и животных жиров. Синтез их основан на получении соответствующих к-т с тройными связями с послед. гидрированием на палладиевом кат. Линдлара, что приводит к к-там с *цис*-конфигурацией:

$$CH_3(CH_2)_4(C{\equiv}CCH_2)_3Br + HC{\equiv}C(CH_2)_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_4(C{\equiv}CCH_2)_4(CH_2)_2COOH \xrightarrow{H_2}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_4(CH{=}CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$$

Для синтеза Н. ж. к. используют также р-цию Виттига:

$$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CHO + Ph_3P{=}CH(CH_2)_7COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3(CH_2)_4(CH{=}CHCH_2)_2(CH_2)_6COOH$$

Анализ и установление строения Н. ж. к. производят хим. методами – определением иодного и роданового чисел, количеств. гидрированием, окислит. деструкцией, озонолизом, избират. гидроксилированием двойных связей, и физ. методами – дифференциальным термич. анализом и спектроскопией УФ, ИК и ЯМР. Широко применяют все виды хроматографии.

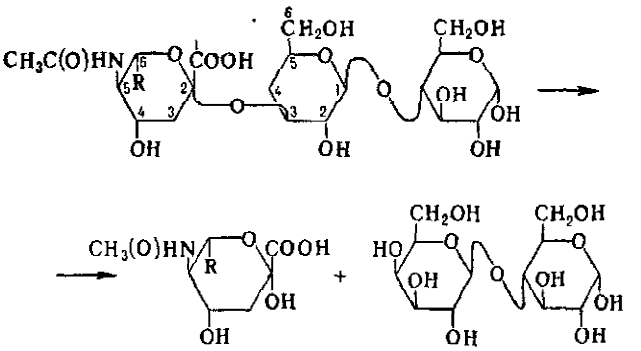
Глицериды Н. ж. к. – обязательная составная часть пищи. Потребность человека в Н. ж. к. в расчете на линолевую к-ту ~10 г в сутки. Этиловые эфиры линолевой, α-линоленовой и арахидоновой к-т входят в состав гипохолестеринемич. препаратов линетол и арахиден.

Лит.: Химический состав пищевых продуктов. [Справочная таблица], М., 1979; Kunau W. H., «Angew. Chem. Int. Ed.», 1976, Bd 15, S. 61; Sprecher H., «Progr. Chem. Fats Lipids», 1978, v. 15, № 4, p. 219–54; Khan G. R., Scheinmann F., там же, p. 343–67; Essential fatty acids and prostaglandins, ed. by R. T. Holman, N. Y., 1982.

Д. В. Иоффе.

НЕЙЗИ́ЛЬБЕР, см. *Меди сплавы.*

НЕЙРАМИНИДА́ЗА (сиалидаза, ацилнейраминазил-гидролаза), фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз α-кетозидной связи между остатком N-ацетилнейраминовой к-ты и соседним моносахаридом в олигосахаридах, гликопротеинах или гликолипидах, напр.:



R = CH(OH)CH(OH)CH$_2$OH

Н. широко распространена в природе, она входит в состав оболочек нек-рых вирусов; обнаружена в ряде патогенных микроорганизмов (впервые Н. была открыта в культуре возбудителей газовой гангрены Clostridium perfringens), а также у позвоночных и беспозвоночных животных. У растений Н. не обнаружена.

Фермент строго специфичен по отношению к конфигурации кетозидной связи и относительно специфичен к положению этой связи в молекуле. Н. из холерного вибриона и возбудителя газовой гангрены, обычно применяющиеся в лаб. практике, могут расщеплять α-2 → 3- и α-2 → 6-кетозидные связи. Вирусные Н., как правило, обладают более строгой специфичностью по отношению к положению α-кетозидной связи. Фермент не требует кофакторов, но нек-рые из Н. активируются ионами Ca^{2+}.

Н. из мн. источников выделены и очищены до индивидуального состояния. Н. из вирусов гриппа состоит из четырех идентичных субъединиц с мол. м. ок. 33,5 тыс. Для этого фермента идентифицированы антигенные детерминанты и их расположение в молекуле. Оптимальная каталитич. активность фермента в зависимости от источника проявляется при разных значениях pH (обычно при pH 3,5–7).

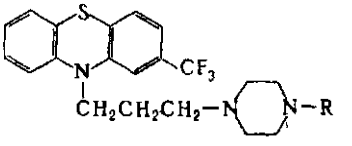
Н. играет важную роль в организме животных, ее отсутствие приводит к тяжелым заболеваниям – сиалидозам. Фермент широко применяют в лаб. практике, для установления структуры углеводных цепей.

Лит.: Химия углеводов, М., 1967, с. 602–21; Видершайн Г. И., Биохимические основы гликозидозов, М., 1980; Gottschalk A., Drzeniek K., в кн.: Glycoproteins. Their composition, structure and function, 2 ed., pt A, Amst.–L.–N. Y., 1972, p. 381–402; Cell biology monographs; sialic acids, ed. by R. Schauer, v. 10, N. Y., 1982.

Н. Д. Гобризлия.

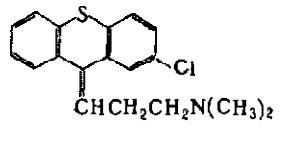
НЕЙРОЛЕПТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (от греч. néuron – жила, нерв и leptós – схватываемый; нейролептики, нейроплегич. ср-ва, антипсихотич. ср-ва, антишизофренич. ср-ва, «большие транквилизаторы»), лек. в-ва, оказывающие терапевтич. эффект при психозах и др. психич. расстройствах; относятся к *психотропным средствам*. На человека и животных Н. с. оказывают успокаивающее действие, при увеличении доз вызывают угнетение ф-ций центр. нервной системы без признаков сна или наркоза, обладают противорвотным эффектом, влияют на соматич. сферу (снижают артериальное давление, замедляют дыхание). Вегетативные ф-ции при этом стабилизируются, уменьшается чувство страха, психич. напряжения, беспокойства, тревоги, возникает двигательная (по типу синдрома паркинсонизма) и эмоциональная заторможенность, ощущение безразличия к окружающему (т. наз. нейролептич. синдром). Наряду с общим угнетающим действием Н. с. оказывают избират. влияние на психоэмоциональную сферу (транквилизирующий эффект). Наиб. важным для Н. с. является их антипсихотич. действие, т. е. способность устранять или ослаблять симптомы психоза (бред, галлюцинации, психич. автоматизмы).

Классификация Н. с. основана на их хим. строении с учетом особенностей фармакологич. действия. Выделяют след. группы: 1) феотиазины – *аминазин*, фторфеназин (ф-ла I), трифтазин (II) и др.; 2) тиоксаитены, напр. хлорпротиксен (III); 3) трициклич. соед. разного строения, в частности клозапин (IV); 4) сульфамоилбензамиды – сульпирид (V) и др.; 5) производные индола и карболина, напр. карбидин (VI); 6) бутирофеноны – галоперидол (VII), дроперидол (VIII) и др.; 7) дифенилбутилпиперидины, напр. пимозид (IX) и флуспирилен (X); 8) алкалоиды раувольфии (Rauwolfia), в частности *резерпин*. В хим. строении Н. с. имеются общие признаки: 1) наличие группы NH_2- или др. акцепторов протонов; 2) присутствие плоского фрагмента, определенным образом ориентированного в пространстве; 3) расстояние между группами, способными образовывать внутримол. водородную связь, составляет 35–65 нм.

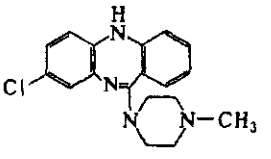


I: R = CH_2CH_2OH

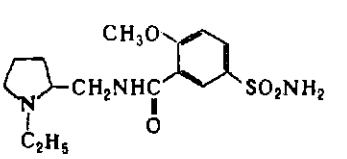
II: R = CH_3



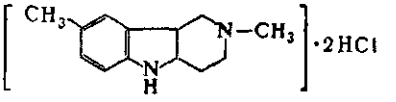
III



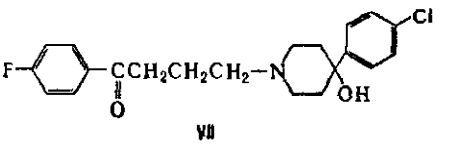
IV



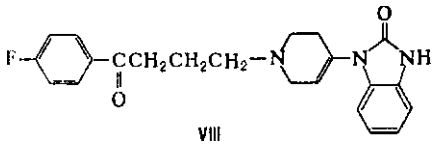
V



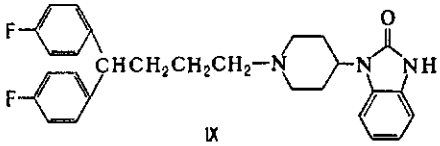
VI



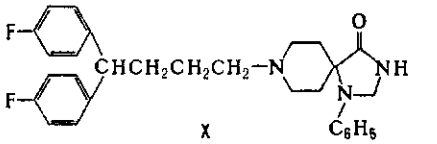
VII



VIII



IX



X

Различают типичные и атипичные Н. с. Первые (к к-рым относится, в частности, аминазин) вызывают симптомы умеренного угнетения центр. и периферич. нервной системы: снижение двигат. активности (состояние оцепенения, каталепсии) и мышечного тонуса, понижение кровяного давления, ослабление сосудистой р-ции на адреналин, гистамин и др. биогенные амины. Указанные св-ва у разных соед. выражены неоднаково. Для большинства нейролептиков характерна также способность усиливать действие общих и местных анестетиков, снотворных, болеутоляющих ср-в и избирательно подавлять эффект стимуляторов (фенамина, апоморфина и др.). Атипичные Н. с. (клозапин, сульпирид) не угнетают условные рефлексы, не вызывают состояния двигат. заторможенности.

Механизм действия Н. с. связывают с их влиянием на обмен дофамина (с к-рым они имеют конформац. сходство) в мозге, особенно в таких его структурах, как полосатое тело, лимбическая система, кора. Связываясь с дофаминовыми рецепторами, Н. с. блокируют их, что приводит к угнетению дофаминергич. передачи в нек-рых системах головного мозга. Блокада дофаминовых рецепторов гипоталамич. области ведет к увеличению уровня пролактина в крови.

Первоначально Н. с. были применены в составе т. наз. литических смесей при подготовке больных к операции с целью создания центр. и периферич. нейровегетативной блокады. В 1952 впервые были описаны антипсихотич. св-ва аминазина, а в 1954 – резерпина, что послужило началом широкого применения Н. с. в психиатрии. Н. с. находят широкое применение в эксперим. исследованиях в области нейробиологии, физиологии, нейрохимии, психофармакологии, психиатрии, где с их помощью направленно изменяют ф-ции мозга. Кроме того, Н. с. используют в качестве успокаивающих и противорвотных препаратов, для лечения зуда, а также в ветеринарии с целью профилактики «транспортного» стресса у с.-х. животных.

Лит.: Раевский К. С., Фармакология нейролептиков, М., 1976; Neuroleptics: neurochemical, behavioral and clinical perspectives, ed. by J. T. Coyle, S. J. Enna, N. Y., 1983

К. С. Раевский.

НЕЙРОПЕПТИ́ДЫ, прир. олигопептиды, образующиеся в центр. или периферич. нервной системе и регулирующие физиол. ф-ции организма человека и животных.

Большинство Н. образуются в нервных клетках путем расщепления крупных молекул-предшественников по строго определенным связям. Таким образом из одной молекулы-предшественника, синтезируемой обычным путем в рибосомах, образуется целый набор Н., обладающих разнообразными св-вами. Напр., из полипептида проопиомеланокортина (ПОМК), состоящего из 265 аминокислотных остатков, образуются *адренокортикотропин* (АКТГ), *липотропин*, *меланоцитстимулирующий гормон* (МСГ) и др. В свою очередь, нек-рые из этих Н. образуют меньшие молекулы, действие к-рых может и количественно и качественно отличаться от действия исходных в-в.

Н. регулируют практически все ф-ции центр. нервной системы – болевую чувствительность, состояние сон – бодрствование, половое поведение, процессы фиксации информации и др. В частности, энкефалины и эндорфины (см. *Опиоидные пептиды*) играют важнейшую роль в системе болевых ощущений и участвуют в патогенезе нек-рых психич. расстройств. Кроме того, Н. управляют вегетативными р-циями организма, регулируя т-ру тела, дыхание, артериальное давление, мышечный тонус и т. д. Предполагают, что в организме существует совокупность пептидных регуляторов, обеспечивающая все необходимые оттенки модуляций процессов жизнедеятельности. Эта совокупность представляет собой систему, в к-рой изменение кол-ва любого пептида приводит к изменению активности других Н., а следовательно, к отдаленным по времени эффектам. Именно это определяет исключит. функцион. динамичность Н.

Н. взаимодействуют с рецепторами, к-рые расположены на пов-сти клеток-мишеней; при этом начинает протекать ряд физ.-хим. процессов в клеточной мембране, в цитоплазме клетки или в постсинаптич. мембране нейронов. Н. могут содержать в молекуле до 50 аминокислотных остатков, а размер активного центра, необходимого для взаимод. с рецептором, не превышает обычно 4–5 аминокислотных остатков. Остальные участки Н. выполняют дополнит. ф-ции, напр. обеспечивают устойчивость к действию протеолитич. ферментов (период полураспада Н. колеблется от неск. секунд до минут).

Были предприняты попытки найти корреляцию между биол. и хим. св-вами Н. Для большинства этих в-в предложены «биологически активные конформации», обладая к-рыми пептид предпочтительно вступает во взаимод. с рецептором. На основе конформац. моделей вырабатываются принципы направленного синтеза эффективных аналогов Н., устойчивых к действию протеаз организма и обладающих известными побочными эффектами. Такие в-ва необходимы для применения в клинич. практике. Получены сотни аналогов Н., нек-рые из к-рых наряду с Н. нашли применение в медицине. Так, *тиролиберин* и его производные стимулируют дыхание, обладают антидепрессантным и противошоковым действием. Аналоги лейцин-энкефалина Tyr—Gly——Gly—Phe—Leu (обозначения аминокислотных остатков см. в ст. *Аминокислоты*) имеют выраженный противоязвенный эффект. Аналоги $АКТГ_{4-10}$ (т. е. Н., строение к-рых идентично фрагменту молекулы АКТГ от четвертого до десятого аминокислотного остатка) действуют как ноотропные препараты. *Соматостатин* и его аналоги, обладающие специфич. и пролонгированным действием, активны при лечении акромегалии (гигантизма) и нек-рых форм диабета. Антистрессовым эффектом обладают пептид дельта-сна Trp—Ala—Gly—Gly—Asp—Ala—Ser—Gly—Gly, тафцин Thr—Lys—Pro—Arg и их аналоги. Тафцин и Н. тимуса – тимопоэтин-II и тимозин-α (см. *Гормоны тимуса*), а также люлиберин Glu—His—Trp—Ser—Tyr—Glu—Leu—Arg——Pro—Gly—NH_2 и его аналоги тормозят развитие злокачественных новообразований. Фрагмент $АКТГ_{1-24}$ обладает практически полной активностью АКТГ и выпускается пром-стью как лек. ср-во под названием «синактен». Среди аналогов эндорфинов обнаружены пептиды с сильным и длительным анальгетич. эффектом. Иногда одновременно с Н. применяют пептиды – ингибиторы протеаз, позволяющие значительно повышать продолжительность действия Н.

Термин «Н.» ввел в 1969 голл. исследователь Д. Де Вид. Большой вклад в изучение Н. внесли Р. Гиймен (Гиллемен) и Э. Шалли; в частности, они показали, что гипоталамус регулирует активность гипофиза путем выделения ничтожных кол-в пептидов (рилизинг-факторов), а также определили последовательность аминокислотных остатков в нек-рых

гормонах гипоталамуса (*окситоцине*, *вазопрессине*) и осуществили их лаб. синтез.

Лит.: Аммарин И.П., в кн.: Фармакология нейропептидов, под ред. А.В. Вальдмана, М., 1983; Клуша В.Е., Пептиды – регуляторы функций мозга, Рига, 1984; Папсуевич О.С., Чипенс Г.И., Михайлова С.В., Нейрогипофизарные гормоны, Рига, 1986; Климов П.К., Физиологическое значение пептидов мозга для деятельности пищеварительной системы, Л., 1986; De Wied D., Jolles J., «Physiol. Rev.», 1982, v. 62, № 3, p. 976–1059; Krieger D.T., Brain peptides, N.Y., 1983. *А.А. Каменский.*

НЕЙРОТЕНЗИ́Н, *нейропептид*, обладающий гормональным действием. Первичная структура pGlu—Leu—Tyr—Glu—Asn—Lys—Pro—Arg—Arg—Pro—Tyr—Ile—Leu (мол. м. 1671; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*, pGlu – остаток пироглутаминовой к-ты).

Н. присутствует в пикомолярных кол-вах в гипоталамусе, в слизистой тонкого кишечника и в желудке млекопитающих и человека. По своим физиол. св-вам близок к *кининам*. Обладает сильным гипотензивным действием, вызывает сокращение гладкой мускулатуры, понижает т-ру тела, повышает содержание в крови глюкозы и глюкагона, обладает способностью связываться с рецепторами тучных клеток. При действии на гипофиз Н. стимулирует секрецию *лютеинизирующего гормона* и *фолликулостимулирующего гормона*.

Н. получают путем синтеза; впервые его выделили из бычьих гипоталамусов Р. Карравей и С. Лимен в 1973; ими же в 1975 установлена его первичная структура.

Лит.: «Биоорганическая химия», 1980, т. 6, № 3, с. 379–85; Carraway R., Leeman S., «J. Biol. Chem.», 1973, v. 248, № 19, p. 6854–61; Yajima H. [a.o.], «Chem. Pharm. Bull.», 1976, v. 24, № 11, p. 2692–98; Brown D., Miller R.Y., «Ann Rep. Med. Chem.», 1982, v. 17, p. 271–80. *В.В. Басв.*

НЕЙТРИ́НО, см. *Элементарные частицы*.

НЕЙТРО́Н (англ. neutron, от лат. neuter – ни тот, ни другой), электрически нейтральная элементарная частица (символ *n*), входящая наряду с протонами (*p*) в состав практически всех атомных ядер. Общее название Н. и протонов в атомном ядре – нуклоны. Н. открыт в 1932 Дж. Чедвиком. Число Н. N в атомном ядре равно разности массового числа A и заряда ядра Z: $N = A - Z$; для стабильных ядер легких и средних элементов N примерно равно числу протонов Z; для тяжелых стабильных ядер N в 1,3–1,5 раз больше Z.

Масса покоя Н. немного больше, чем масса *p*, и равна $1{,}6749543\,(86)\cdot10^{-24}$ г, то есть 1,008665012 (37) *атомных единиц массы* (данные на 1976). Электрич. заряд Н. Q принимают равным 0; прямые эксперименты по отклонению пучка Н. в сильном электрич. поле дают значение Q, меньшее 10^{-20} e (e – элементарный электрич. заряд). Спин Н. равен 1/2 (в единицах постоянной Планка), магн. дипольный момент $\mu_н$, определенный методом ЯМР, равен $-1{,}91315\,(7)$ $\mu_я$ ($\mu_я$ – ядерный магнетон).

Н. устойчивы только в составе стабильных атомных ядер. Свободные Н. нестабильны, схема распада Н.: $n \to p + e + \tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}$ – антинейтрино); эта схема соответствует β^--распаду (см. *Радиоактивность*). Среднее время жизни свободного Н. 15,3 *мин*, период полураспада $T_{1/2}$ 10,603 *мин*. Из-за сильного поглощения свободных Н. атомными ядрами среднее время жизни Н. в в-ве значительно меньше; так, в плотном в-ве оно не превышает сотен мкс.

Отсутствие у Н. электрич. заряда приводит к тому, что они взаимод. непосредственно с атомными ядрами, либо вызывая *ядерные реакции*, либо рассеиваясь на ядрах. Характер и интенсивность взаимод.пучка Н. с в-вом существенно зависят от энергии Н. Различают релятивистские (энергия больше 10^{10} эВ), высокоэнергетические (10^8–10^{10} эВ), быстрые (10^5–10^8 эВ), промежуточные (10^4–10^5 эВ), резонансные (0,5–10^4 эВ), тепловые ($5\cdot10^{-3}$–0,5 эВ), холодные (10^{-4}–$5\cdot10^{-3}$ эВ), очень холодные (10^{-7}–10^{-4} эВ) и ультрахолодные (энергия меньше 10^{-7} эВ) Н. Медленные Н. (энергия ниже 10^5 эВ) в осн. упруго рассеиваются на атомных ядрах или вызывают ядерные р-ции типа (n, γ) (радиационный захват Н.). С участием медленных Н. возможны также экзотермич. ядерные р-ции типа (n, p), (n, α) или деление атомных ядер. Для снижения энергии Н. используют разл. замедлители нейтронов (графит, вода и т.д.), ядра к-рых не поглощают Н.

Для исследований строения в-ва используют тепловые Н., энергия к-рых сравнима с энергией тепловых колебаний атомов в твердом теле. При рассеянии тепловых Н. на монокристаллах имеет место дифракция Н. (см. *Дифракционные методы*). Наличие у Н. магн. дипольного момента вызывает рассеяние Н. на атомах, что дает возможность изучать магн. структуру материалов (см. *Нейтронография*).

Для регистрации Н. применяют детекторы, в материале к-рых Н. вызывают ядерные р-ции, сопровождающиеся образованием вторичных заряженных частиц, к-рые далее и регистрируют [напр., в детекторе на основе B при ядерной р-ции ^{10}B (n, α)^7Li возникают α-частицы].

Нейтронные пучки практически используются при синтезе радионуклидов, получении трансурановых элементов, в хим. анализе (см. *Нейтронно-абсорбционный анализ*, *Активационный анализ*), горном деле (нейтронный каротаж), нейтронной авторадиографии (см. *Радиография*). В земной атмосфере свободные Н. непрерывно образуются в результате взаимод. космич. излучения с ядрами атомов, входящих в состав воздуха. Эти Н. приводят к непрерывному образованию в атмосфере радиоактивного ^{14}C при ядерной р-ции $^{14}N(n, p)^{14}C$, на чем основан радиоуглеродный метод геохронологии. Об имеющих практич. значение источниках Н. см. в ст. *Нейтронные источники*.

Лит.: Власов Н.А., Нейтроны, 2 изд., М., 1971. *С.С. Бердоносов.*

НЕЙТРО́ННО-АБСОРБЦИО́ННЫЙ АНА́ЛИЗ (НАА), метод количеств. определения элементов, а также отдельных нуклидов по ослаблению потока нейтронов, проходящего через слой анализируемого в-ва. Ослабление потока может происходить вследствие взаимод. нейтронов (их поглощения или рассеяния из коллимированного пучка) с ядрами определяемого элемента. Вероятность взаимод. характеризуется сечением σ, причем $\sigma = n/\Phi N$, где n – число актов взаимод. определенного типа между нейтронами и ядрами-мишенями атомов в элементарном объеме исследуемого образца, N – число ядер-мишеней, Φ – флюенс нейтронов, т.е. отношение числа нейтронов, проникающих в элементарный объем, к площади его поперечного сечения. Большие средние сечения поглощения медленных нейтронов характерны, напр., для Li ($\sigma = 7{,}0\cdot10^{-27}$ м^2) и Gd ($4{,}6\cdot10^{-24}$ м^2).

Содержание элемента в пробе определяют по увеличению поглощения нейтронов, используя при этом стандартные образцы сравнения. Элементы с большими σ можно определить и др. путем: отражатель нейтронов (материал, содержащий легкие элементы, мало поглощающие нейтроны, напр. парафин, H_2O, тяжелая вода) покрывают слоем анализируемого в-ва и измеряют уменьшение козф. отражения нейтронов (т. наз. альбедо). Последний представляет собой вероятность возвращения из отражателя попавшего в него нейтрона или отношение потока нейтронов, рассеиваемого плоским участком пов-сти во всех направлениях, к потоку, падающему на этот участок.

НАА используют для определения изотопа, σ к-рого велико по сравнению с σ др. изотопов данного элемента. Напр., прир. бор содержит ~20% сильно поглощающего нейтроны ^{10}B и 80% ^{11}B. При уменьшении содержания ^{10}B среднее сечение поглощения нейтронов снижается, а при увеличении содержания ^{10}B – возрастает.

В рассмотренных выше вариантах НАА применяют потоки медленных (тепловых) нейтронов. Эти методы не избирательны. Если в исследуемом в-ве наряду с определяемым присутствуют др. элементы, имеющие соизмеримые сечения поглощения, то необходимо знать их содержание, чтобы внести соответствующие поправки в результаты измерения.

НАА, основанный на резонансном поглощении нейтронов нуклидами, отличается высокой избирательностью. В этом случае регистрируют энергетич. спектры (или их небольшие участки) пучков нейтронов. Эти спектры представляют собой зависимость сечений взаимод. нейтронов с в-вом от энергий нейтронов, прошедших через исследуемый образец. При наличии в образце нуклидов, энергия перехода между

уровнями к-рых равна энергии нейтронов, имеющихся в падающем пучке, в спектре заметны участки с меньшими значениями σ (резонансные пики). По положению этих пиков определяют нуклидный состав исследуемого в-ва, а по их интенсивности – кол-во данного нуклида. Для интерпретации спектров необходима детальная информация о характеристиках резонансных взаимод., к-рая довольно широко представлена в опубликованной литературе и систематизирована в Центре ядерных данных в Физико-энергетич. ин-те (г. Обнинск).

НАА применяют гл. обр. для анализа руд и контроля технол. процессов. Напр., разработаны методы определения в рудах B в виде H_3BO_3 с ниж. границей определяемых содержаний ~1,0 г/кг и погрешностью, не превышающей 4%; предложен неразрушающий метод определения ^{235}U и ^{239}Pu с ниж. границами определяемых содержаний 2,0 и 0,3 г/см^3 соотв. и погрешностью ~1%. Следует отметить, что пределы обнаружения, погрешности анализа и др. метрологич. характеристики метода для конкретного элемента или нуклида зависят от интенсивности потоков нейтронов, чувствительности используемых радиометров и геом. характеристик измерит. установок. В качестве источников нейтронов применяют радионуклиды, нейтронные генераторы или ядерные реакторы.

Лит.: Нейтронные методы поисков и анализа борного сырья, М., 1964; Бовин В. П., Чулкин В. Л., Шагов С. В., «Атомная энергия», 1975, т. 38, в. 5, с. 283–86; Филиппов В. В., Петров В. Л., «Радиохимия», 1975, № 5, с. 834–41; Бовин В. П. [и др.], в кн.: Вопросы атомной науки и техники, сер. Радиационная химия, в. 2(24), М., 1982, с. 77–79.

Э. М. Центер.

НЕЙТРО́ННО-АКТИВАЦИО́ННЫЙ АНА́ЛИЗ, см. *Активационный анализ.*

НЕЙТРО́ННЫЕ ИСТО́ЧНИКИ, устройства или в-ва, излучающие *нейтроны.* Самые мощные Н. и.– ядерные реакторы, испускающие до $5 \cdot 10^{15}$ нейтронов в секунду с 1 см^2 активной зоны реактора. Благодаря наличию замедлителей обычно получают значит. кол-во в потоке тепловых нейтронов с энергией ок. 0,06 эВ. В т. наз. нейтронных генераторах – электростатич. ускорителях заряженных частиц – получают почти моноэнергетич. потоки нейтронов в интервале энергий от 1,5 до 20 МэВ с интенсивностью до 10^{10} нейтрон/с в результате р-ции $^2H + {}^3H \rightarrow {}^4He + n$. Нейтроиные генераторы широко используют для нейтронно-активац. анализа материалов, нейтронного каротажа геол. пород. В исйтронографии используют в качестве Н. и. ядериый реактор, работающий в импульсном режиме.

Простейшими Н. и. являются радионуклиды, излучающие нейтроны в результате спонтанного деления атомных ядер. Наиб. распространены ^{252}Cf, ядра к-рого делятся спонтанно с испусканием большого кол-ва нейтронов – $2{,}34 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$ г$^{-1}$, и однородные смеси, состоящие из порошка Be, Li (или др. в-ва) и излучателя α-частиц (^{210}Po, ^{227}Ac, ^{228}Th, ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm, ^{244}Cm) либо источника γ-излучения (^{24}Na, ^{56}Mn, ^{124}Sb). Под действием α-излучения из ядер, напр. Be, испускаются нейтроны по р-ции (α, *n*): $^9Be + {}^4He \rightarrow {}^{12}C + n + 5{,}704$ МэВ или по р-ции (γ, *n*): $^9Be + \gamma \rightarrow {}^8Be + n - 1{,}666$ МэВ. Поток нейтронов радионуклидных источников составляет от $1 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$ в угле рассеяния 4π.

В т. наз. ампульных Н. и. радиоактивный материал заключают в герметичные оболочки (ампулы) из прочного и химически стойкого материала (нержавеющая сталь, платина, тантал, цирконий). Оси. достоинства ампульных Н. и.: компактность, портативность, возможность контролирования потока нейтронов определенной интенсивности, надежность и безопасность. Их применяют в приборах для измерения влажности материалов, толщины нанесенных слоев, для неразрушающего контроля качества изделий, для пуска ядерных реакторов, в научных исследованиях. Наиб. миниатюрные калифорниевые Н. и. используются в медицине для лечения злокачеств. опухолей.

Лит.: Карелин Е. А., Владимирова Н. А., Калифорниевые источники нейтронов, Димитровград, 1982; Владимирова Н. А. [и др.], Радионуклидные (α, *n*)-источники нейтронов, М., 1988.

Е. А. Карелин.

НЕЙТРОНОГРА́ФИЯ (от *нейтрон* и греч. gráphō – пишу, описываю), совокупность методов исследования строения в-ва, основанных на изучении рассеяния в-вом в конденсир. состоянии тепловых нейтронов (энергия <0,5 эВ). Сведения об атомной и магн. структуре кристаллов получают из экспериментов по упругому рассеянию (дифракции) нейтронов (структурная и магнитная Н.); о коллективных тепловых колебаниях атомов (динамике решетки) – по неупругому рассеянию, когда нейтроны обмениваются энергией с изучаемым объектом (нейтронная спектроскопия; этот метод не всегда относят к Н.).

Источником нейтронов служат гл. обр. ядерные реакторы. Полихроматич. пучки нейтронов подвергают монохроматизации с помощью кристалла-монохроматора. Нейтронографич. аппаратура размещается в непосредств. близости от реактора. Плотность монохроматич. потока нейтронов относительно невысока (по сравнению с потоком квантов из рентгеновской трубки), поэтому нейтронографич. приборы громоздки, а используемые образцы относительно большого размера (монокристаллы объемом >1 мм^3, поликристаллы >1 см^3). Интенсивность максимумов дифракц. картины измеряют с помощью дифрактометров, управляемых ЭВМ. Все шире в Н. используют импульсные источники нейтронов. В этом случае интенсивности дифракц. максимумов устанавливают по времени пролета нейтронами определенного расстояния (от источника до детектора). Нейтронографич. исследования можно проводить при разл. т-рах (от 1 до >1500 К) и давлениях, а также в магн. поле.

Структурная Н. основана на дифракции нейтронов при их рассеянии атомными ядрами. Амплитуда рассеяния нейтронов (в отличие от рентгеновских лучей) не зависит систематически от атомного номера элемента. Поэтому по сравнению с рентгеновским структурным анализом структурная Н. дает возможность надежнее и точнее определить координаты атомов Н. и др. легких элементов в присут. тяжелых и различать атомы с близкими атомными номерами (напр., Fe, Co и Mn в сплавах и хим. соед.) или даже изотопы одного элемента (чаще всего H и D).

В магнитной Н. используют взаимод. магн. моментов нейтрона и атома. Это позволяет установить наличие и тип магн. структуры (т.е. упорядоченную ориентацию магн. моментов атомов относительно друг друга и кристаллографич. осей), величину магн. момента атома, т-ру и характер магн. переходов, распределение спиновой электронной плотности в кристалле и т. д.

Методами нейтронной спектроскопии измеряют на поликристаллич. образцах спектр тепловых колебаний атомов (фононный спектр), а на монокристаллах с линейными размерами ок. 1 см – т. наз. дисперсионные кривые, определяющие мн. физ. св-ва кристаллов. Нек-рые сведения можно получить также о диффузии атомов, об их подвижности и временах релаксации, влиянии примесей на матрицу и т. д., причем исследуют не только кристаллы, но и твердые аморфные в-ва и жидкости. Нейтронная спектроскопия, в отличие от оптической, позволяет проводить исследования при низких частотах (до 20 см$^{-1}$), причем в спектре проявляются все колебания (отсутствуют правила отбора).

Нейтронографич. методы все шире используют при исследовании текстуры в-ва, т. к. высокая проникающая способность нейтронов позволяет получить более полные сведения об анизотропии св-в образцов, чем *рентгенография.* Надмолекулярную структуру белков и полимерных материалов исследуют по малоугловому рассеянию нейтронов; при этом устанавливают момент инерции, форму и размеры частиц.

Первые работы в области Н. (1946–48) принадлежат гл. обр. Э. Ферми; осн. принципы Н. впервые изложили амер. ученые Э. Уоллан и К. Шалл в 1948.

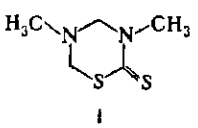
Лит.: Нейтроны и твердое тело, т. 1 – Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К., Структурная нейтронография, М., 1979; т. 2 Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П., Нейтронография магнетиков, М., 1981; т. 3 – Изюмов Ю. А., Чернопеков Н. А., Нейтронная спектроскопия, М., 1983.

Р. П. Озеров.

НЕКА́ЛЬ, см. *Нафталинсульфонаты*.

НЕМАТОЦИ́ДЫ (нематициды), хим. средства для уничтожения растительноядных нематод – вредителей с.-х. культур. Иногда Н. наз. также антигельминтные ср-ва, эффективные против нематодных паразитов животных. Св-вами Н. обладают почвенные фумиганты, среди к-рых летучие галогенуглеводороды, метилизотиоцианат и в-ва, выделяющие его при гидролизе. К первым относят: 1,3-дихлорпропен $ClCH{=}CHCH_2Cl$, используемый в осн. в виде смеси с 1,3-дихлорпропаном (препарат ДД), норма расхода 250–1000 кг/га; смесь 1,3- и 3,3-дихлоризобутенов с 1,2-дихлоризобутаном (препарат ДДБ); метилбромид, норма расхода 160 г/см^2; хлорникрин. Эффективные Н. 1,2-дибром-3-хлорпропан и 1,2-дибромэтан в большинстве стран запрещены, а применение ДД и др. галогенуглеводородов резко уменьшено.

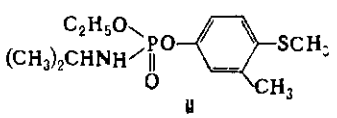
Метилизотиоцианат используют в виде водного р-ра (препарат трапекс) или в смеси с препаратом ДД (ди-трапекс), норма расхода 50 мл/м^2. Из в-в, выделяющих метилизотиоцианат, применение находят метам-натрий (карбатион) $CH_3NHCSSNa\cdot H_2O$, норма расхода 600–800 кг/га, и диазомет (тиазон; ф-ла I), норма расхода 230–1700 кг/га. Н. используют для защиты овощных культур от вредителей и для обеззараживания почвы в теплицах.



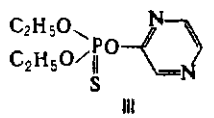
I

Н.-фумиганты обладают также гербицидным, инсектицидным и фунгицидным действием и приводят к полной стерилизации почвы (посев на ней возможен лишь через 3–6 недель); даже при высоких нормах расхода они недостаточно эффективны на тяжелых, сильно адсорбирующих почвах.

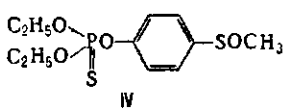
Все большее применение в качестве Н. находят нек-рые инсектициды из группы N-метилкарбаматов и фосфорорг. сосд., напр.: карбофуран, альдикарб, гетерофос, фостиэтан, диазинон (см. *Инсектициды*), оксамил $(CH_3)_2NCOC(SCH_3){=}NOCONHCH_3$, этопрофос $C_2H_5OP(O)(SCH_2CH_2CH_3)_2$, фенамифос (II), а также тербуфос $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2SC(CH_3)_3$, тионазин (III), фенсульфотион (IV) и др.



II



III



IV

Эти препараты действуют как ингибиторы ацетилхолинэстеразы, они сравнительно безопасны для растений, но высокотоксичны для людей и животных. Применяются преим. в виде гранул с содержанием действующего в-ва 5–10%, вносимых в почву или рассеиваемых по ее пов-сти перед посевом, нормы расхода 1–10 кг/га. Нек-рые из этих Н., напр. альдикарб, карбофуран, фенамифос и др., обладают системным действием (всасываются в растение и, передвигаясь по нему, делают его токсичным для нематод). В этом случае необходим контроль за допустимыми остаточными кол-вами Н. в обработанных продовольств. культурах и продуктах питания.

Лит.: Гущин Б. Е., Химические средства борьбы с нематодами в сельском хозяйстве, М., 1983; Мельников Н. Н., Белан С. Р., Новожилов К. В., Справочник по пестицидам, М., 1985; Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, hrsg. von K. H. Büchel, Stuttg., 1977; Hague N. G., Gowen S. R., в кн.: Principle and practice of nematode control in crops, ed. by R. H. Brown, B. R. Kerry, Sydney–[a. o.], 1987, p. 131–178.

Г. С. Шендлерман.

НЕМЕТАЛЛИ́ЧЕСКИЕ ПОЛЕ́ЗНЫЕ ИСКОПА́ЕМЫЕ, совокупность видов минер. сырья, к-рые служат источником неметаллов (и их соед.), соед. нек-рых металлов (K, Na), ряда минералов, а также используются в качестве строит. материалов или исходного сырья для получения последних. Т. обр., к Н. п. и. не относят минер. топлива и те полезные ископаемые, к-рые применяются гл. обр. для извлечения металлов (в виде простых в-в). Нередко Н. п. и. отождествляют с нерудными полезными ископаемыми, что неточно, поскольку первые включают как руды (в частности, руды асбеста, графита, бора), так и нерудные виды (глины, известняки, строит. граниты и др.). Граница, разделяющая неметаллич. и металлич. полезные ископаемые, достаточно условна. Напр., руды титана, бериллия и алюминия в СССР относят к металлическим, а в ряде стран – к Н. п. и.; руды мышьяка, стронция, селена и бора одни специалисты в СССР считают металлическими, а другие – неметаллическими.

По особенностям использования Н. п. и. разделяют на три группы: 1) сырье (часто наз. гориохимическим) для извлечения B, Fc, I, S, P, Se и др. и их соед.– барит, сода и т. д. 2) т. наз. индустриальное сырье для извлечения пром. минералов – асбесты, слюды, алмаз, графит, изумруд, корунд, флюорит и т. п.; 3) пром. горные породы – глины, пески, граниты, диабазы, известняки, доломиты, гравий и др. К последним относят такие виды сырья, к-рые не предназначены для извлечения к.-л. компонентов из них, т. е. используются в осн. целиком; они нередко сами являются строит. материалами или служат для получения этих материалов (цемента, стекла, заполнителей бетона и пр.).

Есть виды сырья, к-рые занимают пограничное положение между группами. Напр., баритовые руды являются источником барита как пром. минерала, обладающего ценными физ. св-вами (высокая плотность и белизна), в то же время они – источник бария, используемого в сплавах. Имеются пром. горные породы, к-рые применяются только частично («полурудное» сырье); напр., из нефрита и гагата извлекают часть, предназначенную для поделок, из гранита и тешенита – часть для облицовочных плит.

Имеется более подробная классификация Н. п. и. по их использованию в народном хозяйстве, насчитывающая более 20 групп: сырье для хим., керамич. или стекольного произ-ва, для получения вяжущих в-в, для атомной пром-сти, для радио- и телетехники, флюсы, наполнители и т. д. Причем мн. виды полезных ископаемых относят сразу к неск. группам, напр. известняк является одновременно сырьем для керамич. и стекольного произ-в, для получения вяжущих в-в и флюсом.

Н. п. и. играют большую роль в пром-сти, стр-ве, с. х-ве. Стоимость добытого неметаллич. сырья и темпы роста его добычи значительно выше, чем металлич. сырья. Существует тенденция замены ряда металлич. изделий неметаллическими. Для Н. п. и. характерна широкая взаимозаменяемость сырья. Напр., среди наполнителей тальк может заменять каолинит и пирофиллит. В то же время сырье, добываемое в отдельных месторождениях, часто настолько специфично, что для него разрабатываются индивидуальные техн. условия.

Лит.: Неметаллические полезные ископаемые СССР. Справоч. пособие, М., 1984; Промышленные типы месторождений неметаллических полезных ископаемых, М., 1985; Кужварт М., Неметаллические полезные ископаемые, пер. с англ., М., 1986; Романович И. Ф., Месторождения неметаллических полезных ископаемых, М., 1986.

И. Ф. Романович.

НЕНАСЫ́ЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРО́ДЫ (непредельные углеводороды), содержат в молекуле кратные связи; способны легко присоединять водород («насыщаться», откуда назв.) по этим связям. К Н. у. относят: *олефины* и *циклоолефины* с одной двойной связью; *диеновые углеводороды* и ацетиленовые углеводороды (см. *Ацетилен*), имеющие соотв. две двойные и одну тройную связь; циклич. ацетиленовые углеводороды, алкенилциклоалканы, алкинилциклоалканы; а также *енины*, *полиены* и *полиины* с открытой или замкнутой цепью углеродных атомов, содержащих по неск. двойных и (или) тройных связей. Ароматич. углеводороды лишь формально относятся к Н. у., так как из-за наличия замкнутой сопряженной системы π-связей имеют специфич. св-ва (см. *Ароматические соединения*).

Названия Н. у. образуются из названий соответствующих *алканов* заменой суффикса «ан» на «ен» для углеводородов с двойной связью или «ин» в случае тройной связи; кол-во кратных связей обозначается суффиксом «ди», «три» и т. д., а положение – цифрами перед основой, напр. $CH_2{=}C(C_2H_5)CH_2CH{=}CHCH_3$ 2-этил-1,4-гексадиен.

В природе Н. у. из-за высокой реакц. способности встречаются значительно реже, чем насыщ. углеводороды. Наиб. распространены изопреноидные соединения. Так, терпены состава $(C_5H_8)_n$, где $n \geqslant 2$, входят в состав эфирных масел и скипидара; в печени акулы содержится сквален ($C_{30}H_{50}$); окраска помидоров обусловлена наличием в них ликопина ($C_{40}H_{56}$), а изомерные ему каротины содержатся в моркови. Натуральный каучук и гуттаперча, выделяющиеся из млечного сока ряда растений, – продукты полимеризации изопрена. Полиеновые углеводороды обнаружены в нек-рых грибах; *цис*-9-трикозен – феромон, выделяемый самками домашней мухи. Циклонентадиен содержится в кам.-уг. смоле, незначит. кол-ва Н. у. обнаружены в нефтях отдельных месторождений.

Для большинства Н. у. характерен сильный запах. Н. у. состава C_2–C_4 – газы; т-ры кипения и плавления многих Н. у. близки к соответствующим значениям для насыщ. углеводородов.

Хим. св-ва Н. у. определяются наличием в них π-связей. Наиб. характерные р-ции – присоединение по кратным связям. Н. у. гидрируются до соответствующих алканов на Ni или Pt, способны к полимеризации.

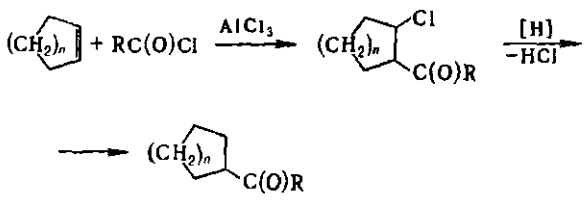
Осн. пром. способы получения низших Н. у. – пиролиз метана и прямогонного бензина. Значит. кол-ва Н. у. образуются при крекинге нефтяного сырья. Для получения высших Н. у. используют процессы дегидратации соответствующих спиртов, дегидрогалогенирование галогеналканов и дегидрирование насыщ. углеводородов.

Н. у. широко применяют в хим. пром-сти для получения полиэтилена, полипропилена, разл. каучуков, уксусной к-ты, акрилонитрила, винилхлорида и др. Их используют также как алкилирующие агенты, в синтезе лек. препаратов и ПАВ. Этилен применяется для ускорения созревания плодов, ацетилен – для сварки черных металлов.

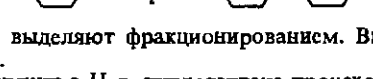
Лит.: Гаутман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979, с. 217–56; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 169–281.

А. А. Братков.

НЕНИЦЕ́СКУ РЕА́КЦИИ. 1. Восстановит. ацилирование циклоолефинов хлорангидридами карбоновых к-т в присут. $AlCl_3$ с образованием кетонов (в схеме n = 1, 2):



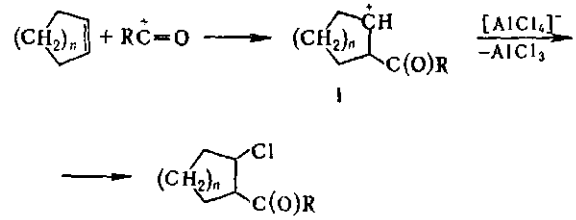
Р-цию осуществляют при 50–70 °С. Источник водорода – циклоалкан, в среде к-рого проводят р-цию:



Продукты выделяют фракционированием. Выходы кетонов 40–70%.

При вовлечении в Н. р. циклогептена происходит сужение цикла (образуются производные метилциклогексана). Аналогичное явление наблюдается при использовании нек-рых производных циклогексена и конденсир. ненасыщ. углеводородов. Вместо циклоолефинов в р-ции можно использовать соответствующие циклоалканы, из к-рых под действием $AlCl_3$ образуются циклоолефины. Существенно, что при ацилировании в условиях Н. р. циклогептана, фенилциклогексана и конденсир. циклич. углеводородов размеры циклов не уменьшаются.

Предполагают, что механизм Н. р. включает стадию образования катиона ацилия: $RC(O)Cl + AlCl_3 \rightarrow R{-}\overset{+}{C}{=}O + AlCl_4^-$, к-рый присоединяется к алкену с образованием карбкатиона (ф-ла I); последний стабилизируется в результате отрыва аниона Cl^- от $AlCl_4^-$:

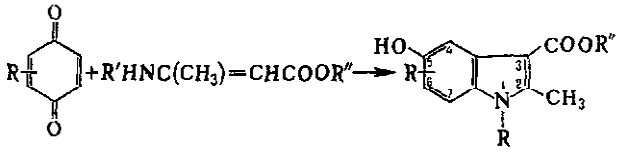


На заключит. стадии хлорсодержащий кетон восстанавливается водородом в момент выделения.

Р-цию применяют в препаративных целях. Она открыта К. Неницеску в 1934.

Лит.: Hanuise J., Smolders R., «Bull. Soc. Chim. France», 1967, fasc. 6, p. 2139–41.

2. Циклоконденсация 1,4-бензохинонов с эфирами N-монозамещенных производных β-аминокротоновой к-ты с образованием эфиров 5-гидроксииндол-3-карбоновых к-т:



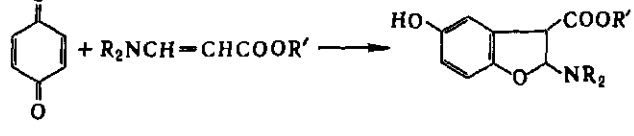
R = H, CH_3, CH_3O, OH, Cl, CF_3, $CH_3C(O)O$;

R′ = Alk, Ar; R″ = Alk

Р-цию обычно проводят в кипящем этаноле, хлороформе или уксусной к-те в инертной атмосфере. Продукты выделяют перекристаллизацией, возгонкой или с помощью зонной плавки. Выходы индолов 20–75%.

Аналогично эфирам N-монозамещенных производных β-аминокротоновой к-ты реагируют енамины общей ф-лы $RNHC(R'){=}CHR''$. Замещенные хиноны дают смесь продуктов, содержащих в индольном цикле заместитель в положениях 6 и 7. Соед. с заместителями в положении 4 образуются только из хинонов с сильными электроноакцепторными заместителями [напр., $OC(O)CH_3$, CF_3]. При взаимод. бензохинонов с β-аминовинилкетонами образуются 3-ацил-5-гидроксииндолы.

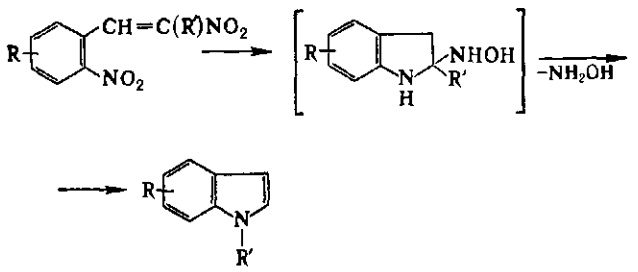
При циклизации 1,4-бензохинонов с эфирами N,N-диалкиламинокротоновой к-ты в условиях Н. р. образуются производные дигидробензофурана, напр.:



Р-цию используют в препаративных целях. Она открыта К. Неницеску в 1929.

Лит.: Пакетт А., Основы современной химии гетероциклических соединений, пер. с англ., М., 1971, с. 145; Littell R., Morton G. O., Allen G. R., «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, v. 92, № 12, p. 3740–46; Sundberg R. J., The chemistry of indoles, N. Y.–L., 1970, p. 171–76.

3. Получение индолов восстановит. циклизацией 2,β-динитростиролов:



R=H, CH_3, $CH_3C(O)O$, $C_6H_5CH_2O$, F, Cl, I; R′=H, CH_3

Обычно р-цию проводят при нагр., добавляя динитростирол к смеси уксусной к-ты и железных стружек (можно также использовать кат. Pd/C в смеси этанол–уксусная к-та). Конечный продукт выделяют фракционированием или перекристаллизацией. Выходы индолов 20–85% (при использовании кат. Pd/C выходы возрастают).

Р-цию применяют в препаративных целях. Она открыта К. Неницеску в 1925.

Лит.: Sundberg R., The chemistry of indoles, N.Y.–L., 1970, p. 182–83; Eiden F., Kuckländer U., «Arch. Pharm.», 1973, Bd 306, № 6, S. 446–49.

Г. И. Дрозд.

НЕОБРАТИ́МЫЕ РЕА́КЦИИ, см. *Обратимые и необратимые процессы.*

НЕОДИ́М (от греч. néos – новый и dídymos – близнец, двойник; лат. Neodimium) Nd, хим. элемент III гр. периодич. системы; относится к *редкоземельным элементам* (цериевая подгруппа лантаноидов); ат. н. 60, ат. м. 144,24. Прир. смесь состоит из стабильных изотопов ^{142}Nd (27,07%), ^{143}Nd (12,17%), ^{145}Nd (8,30%), ^{146}Nd (17,22%), ^{148}Nd (5,78%) и радиоактивных изотопов ^{144}Nd (23,78%, $T_{1/2}$ $5\cdot10^{15}$ г), ^{150}Nd (5,67%, $T_{1/2}$ $2\cdot10^{15}$ г). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4s^24p^64d^{10}4f^45s^25p^66s^2$; степень окисления +3, +4, реже +2; энергия ионизации при последоват. переходе от Nd^0 к Nd^{4+} соотв. *5,49*, 10,72, 22,14, 40,41 эВ; радиусы: атомный 0,182 нм, ионный (в скобках – координац. число) для Nd^{3+} 0,112 нм (6), 0,125 нм (8), 0,130 нм (9), 0,141 нм (12), для Nd^{2+} 0,143 нм (8), 0,149 нм (9).

Н. – один из наиб. распространенных РЗЭ. Содержание в земной коре $2,5\cdot10^{-3}$% по массе, в морской воде $9,2\cdot10^{-6}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ цериевой подгруппы содержится в минералах монацит, бастнезит (до 20% Nd_2O_3), лопарит.

Свойства. Н. – металл светло-серого цвета; до 885 °С существует α-модификация с гексагон. решеткой типа La, a = 0,36579 нм, c = 1,17992 нм, z = 4, пространств. группа $P6_3/mmc$; высокотемпературная β-форма – кубич. типа α-Fe, a = 0,413 нм, z = 2, пространств. группа $Fm3m$; ΔH перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 3,0 кДж/моль; т. пл. 1016 °С, т. кип. 3027 °С; плотн. α-Nd 6,908 г/см^3, β-Nd 6,80 г/см^3; C_p^0 27,42 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 7,15 кДж/моль; S^0_{298} 71,68 Дж/(моль·К); давление пара $4,50\cdot10^{-3}$ Па (1016 °С); температурный коэф. линейного расширения $6,7\cdot10^{-6}$ K^{-1}; ρ $6,43\cdot10^{-5}$ Ом·см; парамагнетик, магн. восприимчивость $+5,628\cdot10^{-3}$; ниже 20 К (точка Нееля) – антиферромагнетик; твердость по Бринеллю 350–450 МПа. Легко поддается мех. обработке в атмосфере Ar. Н. более стоек к окислению воздухом, чем La, Ce и Pr, но менее стоек, чем тяжелые РЗЭ. При нагр. на воздухе быстро окисляется. С минер. к-тами бурно реагирует, взаимод. с кипящей водой. Реагирует с галогенами, N_2, H_2, особенно при нагревании. В водных средах стабильны только соед. Nd(III). Известные соед. Nd(IV) – $Cs_3[NdF_7]$ и $Ba_2(Ce, Nd)_2O_6$. Получены дигалогениды NdX_2.

Устойчивые комплексные соед. с полидентатными лигандами образует Nd(III) (координац. число 6–12). Комплексообразование с монодентатными лигандами не характерно для Н.

Сесквиоксид Nd_2O_3 – голубовато-фиолетовые кристаллы с кубич. решеткой (a = 1,1140 нм, z = 16, пространств. группа $Ia3$); известна гексагон. модификация (a = 0,3831 нм, c = 0,6008 нм, z = 1, пространств. группа $C\bar{3}m$); т. пл. 2320 °С; плотн. 7,327 г/см^3; C_p^0 111,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 1808,3 кДж/моль; S^0_{298} 158,5 Дж/(моль·К); получают разложением $Nd(NO_3)_3$, $Nd_2(C_2O_4)_3$ или др. солей на воздухе обычно при 800–1000 °С. Временно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 6 мг/м^3.

Трифторид NdF_3 – бледно-розовые кристаллы с тригон. решеткой (пространств. группа $P\bar{3}C1$, z = 6, для гексагон. установки a = 0,7030 нм, c = 0,7200 нм); т. пл. 1377 °С, т. кип. 2300 °С; C_p^0 94,9 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 1679,0 кДж/моль; S^0_{298} 121,3 Дж/(моль·К); получают взаимод. Nd_2O_3 с HF-газом при 700 °С, осаждением из водных р-ров солей Nd(III) действием HF, термич. разложением фтораммониевых комплексов при 400–500 °С в атмосфере Ar, N_2 и др.; применяют для получения чистого Н. металлотермич. способом, как компонент лазерных фторидных материалов.

Трихлорид $NdCl_3$ – розово-фиолетовые гигроскопичные кристаллы с гексагон. решеткой (a = 0,7381 нм, c = 0,4231 нм, z = 2, пространств. группа $C6_3/m$); т. пл. 758 °С, т. кип. 1690 °С; C_p^0 99,24 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 1040,6 кДж/моль; S^0_{298} 153,0 Дж/(моль·К); с HBr и HI легко переходит в соответствующие тригалогениды; образует гидраты; получают взаимод. смеси Cl_2 и CCl_4 с Nd_2O_3 или $Nd_2(C_2O_4)_3$ выше 200 °С и др. способами; безводный $NdCl_3$ применяют для получения металлического Н. металлотермич. способом. $ЛД_{50}$ 4 г/кг (мыши, подкожно).

Получение. Н. при разделении РЗЭ концентрируется вместе с легкими лантаноидами и выделяется вместе с Pr; смесь соед. Pr(III) и Nd(III) наз. дидимом. Металлический Н. получают из безводных галогенидов электролизом их расплава или кальциетермич. восстановлением. Электролиз расплава NdF_3 или $NdCl_3$ (с добавками галогенидов Li, K, Ca, Ba) ведут при 1000 °С и катодной плотн. тока 4,7 А/см^2; материал анода и катода – графит.

Применение. Н. – компонент мишметалла, легирующая добавка к чугунам, сталям и др. сплавам, компонент легких сплавов на основе Mg и Al. Перспективно использование сплава Nd–Fe–B для произ-ва мощных постоянных магнитов. Оксид и фосфат Н. – пигменты в произ-ве цветного стекла, фосфат – также для керамики; Nd_2O_3 – компонент художеств. и оптич. стекла для фотометров и др. устройств, лазерных материалов на основе неодимового стекла, иттрий-алюминиевых гранатов и др.; перспективен для изготовления экранов цветных телевизоров как активатор катодолюминофоров на основе Y_2O_3.

Н. впервые получил К. Ауэр фон Вельсбах в 1885.

Лит. см. при ст. *Редкоземельные элементы.*

Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев.

НЕО́Н (от греч. néos – новый; лат. Neon) Ne, хим. элемент VIII гр. периодич. системы; относится к благородным газам; ат. н. 10, ат. м. 20,179. Природный Н. состоит из изотопов ^{20}Ne (90,92% по объему), ^{21}Ne (0,257%), ^{22}Ne (8,82%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов не более $2,8\cdot10^{-28}$ м^2. Известны короткоживущие ($T_{1/2}$ < 200 с) изотопы Н. Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $2s^22p^6$; энергия ионизации $Ne^0 \rightarrow Ne^+ \rightarrow Ne^{+2}$ соотв. 2080,66 и 3963,52 кДж/моль; радиусы: ван-дер-ваальсов 0,160 нм, ковалентный 0,070 нм.

Содержание Н. в атмосфере $1,82\cdot10^{-3}$% по объему, в земной коре $7\cdot10^{-5}$ г/т; запасы Н. оцениваются в $7,8\cdot10^{14}$ м^3. Н. представлен в горячих звездах – красных гигантах, газовых туманностях, атмосфере Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна, Плутона. Считают, что в космосе преобладает ^{20}Ne.

Свойства. Н. – одноатомный газ без цвета и запаха, т. кип. 27,07 К (0,1 МПа); плотн. твердого 1,444 г/см^3 (24,66 К), жидкого 1,24 г/см^3 (25,0 К), газа 0,90035 кг/м^3 (273 К, 0,1 МПа); $t_{крит}$ 44,4 К, $p_{крит}$ 2,65 МПа, $d_{крит}$ 0,484 г/см^3; тройная точка: т-ра 24,66 К, давление 43,3 кПа, плотн. (жидкого) 1,247 г/см^3; C_p^0 20,79 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 0,335 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 1,73 кДж/моль; S^0_{298} 146,21 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара: над твер-

дым Н. $\lg p$ (Па) $= -108{,}931/T + 0{,}00640755T + 8{,}914700$, над жидким $\lg p$ (Па) $= -84{,}37/T + 0{,}1118T + 7{,}82482$ (24,66–27 К) и $\lg p$ (МПа) $= -84{,}37/T + 0{,}01118T + 3{,}81340$ (27–44 К); теплопроводность 0,0443 Вт/(м·К) при 273 К и 0,1 МПа; η $2{,}93 \cdot 10^{-5}$ Па·с (273 К, 0,1 МПа); диамагнитен, магн. восприимчивость $-7{,}2 \cdot 10^{-6}$; поляризуемость $0{,}392 \cdot 10^{-30}$ м^3; коэф. самодиффузии $4{,}52 \cdot 10^{-5}$ м^2/с (273 К, 0,1 МПа); коэф. сжимаемости при 273 К: 0,998 (0,1 МПа), 1,046 (10 МПа). Твердый Н. кристаллизуется в кубич. гранецентрир. решетке, $a = 0{,}667$ нм (4,3 К), $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$.

Р-римость Н. в воде при 0,1 МПа (м^3/кг): $0{,}014 \cdot 10^{-3}$ (273 К), $0{,}010 \cdot 10^{-3}$ (298 К). Н. химически инертен. Для него известны только соед. включения, напр. $Ne \cdot 6H_2O$, и эксимерные молекулы, напр. Ne_2^*, NeF*, на переходах к-рых из метастабильного состояния в несвязанное генерируется лазерное излучение (105 нм для NeF*).

Получение. Н. извлекают из воздуха в аппаратах двукратной ректификации жидкого воздуха (см. *Воздуха разделение*). Газообразные Н. и гелий скапливаются в верх. части колонны высокого давления – в конденсаторе-испарителе, откуда под давлением ок. 0,55 МПа подаются в трубное пространство дефлегматора, охлаждаемое жидким N_2. Из дефлегматора обогащенная смесь Ne и He направляется для очистки от N_2 в адсорберы с активир. углем, из к-рых после нагревания поступает в газгольдер (содержание Ne + He до 70%); степень извлечения смеси газов 0,5–0,6. Послед. очистку от N_2 и разделение Ne и He можно осуществлять либо селективной адсорбцией при т-ре жидкого N_2, либо конденсац. методами – с помощью жидких H_2 или Н. (предварительно на CuO при 700 °С проводят очистку от примеси H_2). В результате получают Н. 99,9%-ной (по объему) чистоты.

Определение. Качественно Н. определяют по спектрам испускания (характеристич. линии 585,25 нм и 540,05 нм), количественно – масс-спектрометрич. и хроматографич. методами анализа.

Применение. Н. и неоно-гелиевую смесь используют в качестве рабочей среды в газовых лазерах, для наполнения газоразрядных источников света, сигнальных ламп ЭВМ и радиотехн. аппаратуры, ламп-индикаторов и стабилизаторов напряжения, как хладагент в технике низких т-р.

Хранят и транспортируют Н. в виде неоно-гелиевой смеси (40–60% Ne) под давлением 15 МПа в стальных баллонах емкостью 40 л, окрашенных в светло-коричневый цвет с надписью белыми буквами «неоно-гелиевая смесь». Н. особой чистоты поставляется под давлением 15 МПа в стальных баллонах емкостью 5 и 10 л, окрашенных в черный цвет, с надписью белыми буквами «неон особой чистоты».

Н. открыли У. Рамзай и М. Траверс в 1898 спектральным способом при фракционировании воздуха.

Лит. см. при ст. *Благородные газы.*

В. Б. Соколов.

НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ СООТНОШЁНИЕ, см. *Квантовая механика.*

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИ́МИЯ, наука о хим. элементах и образуемых ими простых и сложных в-вах, за исключением орг. соединений.

Понятие «Н. х.» (минер. химия) появилось первоначально для обозначения в-в минер. происхождения.

Осн. задачи соврем. Н. х.: изучение строения, св-в и хим. р-ций простых в-в и соед., взаимосвязи строения со св-вами и реакц. способностью в-в, разработка методов синтеза и глубокой очистки в-в, общих методов получения *неорганических материалов.*

Важнейшие разделы Н. х. – теоретич., синтетич. и прикладная Н. х. По изучаемым объектам ее подразделяют на химию отдельных элементов, химию групп элементов в составе периодич. системы (химия *щелочных металлов, щелочноземельных элементов, галогенов, халькогенов* и др.), химию определенных соед. тех или иных элементов (химия *силикатов, пероксидных соед.* и др.), химию элементов, объединенных в группы по исторически сложившимся признакам (напр., химия *редких элементов*), химию близких по

св-вам и применению в-в (химия тугоплавких в-в, интерметаллидов, полупроводников, энергонасыщенных соед., благородных металлов, неорг. полимеров и др.). Самостоят. раздел Н. х. – координац. химия, или химия *координационных соединений.* Нередко обособляют химию *переходных элементов.*

Границы между Н. х. и др. хим. науками часто условны или неопределенны. Одни и те же в-ва или р-ции м. б. объектами исследования разл. хим. дисциплин.

Как и мн. др. хим. науки, Н. х. неразрывно связана с физ. химией, к-рая может считаться теоретич. и методологич. основой совр. химии, с аналит. химией – одним из главных инструментов химии.

Н. х. отчасти пересекается с орг. химией, особенно с химией металлоорг. соед., бионеорг. химией и др.

Теоретич. представления Н. х. используют в геохимии, космохимии, химии твердого тела, химии высоких энергий, радиохимии, ядерной химии, в нек-рых разделах биохимии и агрохимии.

Прикладная часть Н. х. связана с хим. технологией, металлургией, галургией, электроникой, с добычей полезных ископаемых, произ-вом керамики, строительных, конструкционных, а также оптич. и др. неорг. материалов, с обеспечением работы энергетич. установок (напр., АЭС), с с. х-вом, с обезвреживанием пром. отходов, охраной природы и др.

История развития. История Н. х. тесно связана с общей историей химии, а вместе с ней – с историей естествознания и историей человеческой цивилизации. Составные разделы истории Н. х. – история открытия хим. элементов, история формирования осн. понятий о в-вах, история открытия и развития законов химии, в частности *периодического закона Менделеева.*

Все осн. периоды развития общей химии (древнейший, *алхимии,* ятрохимии, возникновения *техн. химии, классич.* химии, современный) – это и периоды развития Н. х. в ее совр. понимании.

В течение древнейшего периода (до нач. 13 в.) стали известны углерод, сера, железо, олово, свинец, медь, ртуть, серебро и золото. С 7 в. в Китае производился фарфор. В алхим. период (до нач. 16 в.) были охарактеризованы мн. минералы, открыты мышьяк, сурьма, висмут, цинк, изучены нек-рые сплавы (в частности, отдельные амальгамы), соли, неск. к-т и щелочей. Возник пробирный анализ. В Европе с сер. 13 в. стала применяться, а в 15 в. и производиться селитра.

В нач. 16 в. возникло направление в алхимии и медицине – ятрохимия (от греч. iatrós – врач и *химия*; химнатрия, натрохимия), отводившее осн. роль в возникновении болезней нарушениям хим. процессов в организме человека и ставившее задачу отыскания и приготовления хим. ср-в их лечения. Основатель ятрохимии – Парацельс – ввел в мед. практику препараты ртути, серебра, золота и др. металлов. Ятрохимия утратила свое значение в нач. 18 в.

В период возникновения техн. химии (17 в. – 1-я пол. 18 в.) установлено существование фосфора, кобальта, платины и никеля. Были созданы произ-ва азотной, соляной и серной к-т, разл. солей (поваренная соль, квасцы, бура, нашатырь, сульфат цинка), минер. красителей, керамики.

Нач. 18 в. связано с распространением теории флогистона – некоего в-ва, якобы выделяемого при горении. Эта ошибочная теория оказала положит. влияние на развитие химии, впервые позволив рассматривать разл. хим. процессы с одной общей точки зрения.

Во 2-й пол. 18 в. хим.-аналит. методами были открыты барий, марганец, молибден и др. металлы, теллур, с помощью электричества была разложена вода, обнаружены первые газообразные простые в-ва – водород, азот, хлор и кислород.

М. В. Ломоносов и А. Лавуазье сформулировали закон сохранения массы при хим. р-циях. Лавуазье показал несостоятельность теории флогистона, дал определение хим. элемента (в-во, к-рое не м. б. разложено хим. способами), предложил впервые перечень известных тогда хим. элемен-

тов. Принципы хим. номенклатуры этого периода в осн. сохранились до нашего времени.

На основе работ Л. Гальвани и А. Вольта был открыт электрохим. ряд напряжений металлов.

В нач. 19 в. зародилась классич. химия. В 1-й пол. 19 в. были найдены осн. количеств. законы химии. Ж. Пруст открыл закон постоянства состава в-ва (к-рый стал общепринятым после длит. спора с К. Бертолле). Дж. Дальтон в 1802 суммировал идеи др. ученых на качественно ином уровне и сформулировал близкую к современной концепцию атомистич. природы в-в, а на ее основе – *кратных отношений закон*, ввел понятие атомной массы.

Этапными для развития Н. х. явились работы Й. Берцелиуса, к-рый в 1814 опубликовал таблицу атомных масс. А. Авогадро и Ж. Гей-Люссак открыли газовые законы, П. Дюлонг и А. Пти нашли правило, связывающее теплоемкость с числом атомов в соединении, Г. И. Гесс – закон постоянства кол-ва теплоты (см. *Гесса закон*). Возникла атомно-мол. теория.

В 1807 Г. Дэви электрохимически разложил гидроксиды натрия и калия и ввел в практику новый метод выделения простых в-в; в 1834 М. Фарадей опубликовал осн. законы электрохимии (см. *Фарадея законы*).

2-я половина – конец 19 в. ознаменовались обособлением физ. химии. К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали *действующих масс закон*. Работы С. Аррениуса, Я. Вант-Гоффа, В. Оствальда положили начало теории р-ров.

В этот же период зародилось учение о *валентности* (Ф. Кекуле, Ш. Вюрц и др.), стали известными новые хим. элементы (бор, литий, кадмий, селен, кремний, бром, алюминий, иод, торий, ванадий, лантан, эрбий, тербий, диспрозий, рутений, иттербий), с помощью введенного в практику спектр. анализа было доказано существование цезия, рубидия, таллия и индия. Было проведено определение и уточнение атомных масс мн. хим. элементов.

К кон. 1860-х гг. стало известно 63 хим. элемента и большое число разнообразных хим. соед., однако научная классификация элементов отсутствовала. Основой для систематики явился периодич. закон Менделеева, с помощью к-рого были исправлены атомные массы мн. элементов и предсказаны св-ва неизвестных в то время в-в. Послед. открытия галлия (П. Э. Лекок де Буабодран, 1875), скандия (Л. Нильсон, 1879), германия (К. А. Винклер, 1886), лантаноидов, благородных газов (У. Рамзай, 1894–98), первых радиоактивных элементов – полония и радия (М. Склодовская-Кюри, П. Кюри, 1898) блестяще подтвердили периодич. закон. При получении астата, актиноидов, курчатовия, нильсбория и элементов с атомными номерами 106 и выше этот закон был использован на практике. Приоритет Менделеева в открытии периодич. закона, неск-рое время оспаривавшийся Л. Мейером, был закреплен в названии одного из искусств. элементов (менделевий).

Теория строения атома (Э. Резерфорд, 1911; Н. Бор, 1913), введение понятия атомного номера (Г. Мозли, 1914) позволили дать периодич. закону физ. обоснование.

В 1893 А. Вернер высказал идею пространств. строения комплексных соед. металлов, создал основы классификации координац. соединений.

Позднее в Н. х. стали использоваться такие понятия, как введенная Л. Полингом *электроотрицательность*, ионные и ковалентные радиусы (см. *Атомные радиусы*), степень окисления, к-ты и основания по Брёнстеду и по Льюису (см. *Кислоты и основания*). В 1927 И. И. Черняев открыл явление трансвлияния в комплексных соединениях. Достижения рус. и сов. школы химии комплексных соединений (Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, О. Е. Звягинцев, А. А. Гринберг) были положены в основу методов аффинажа благородных металлов. Совр. период Н. х. отличается расширением ее теоретич. базы, резким увеличением кол-ва изучаемых объектов, применением физ., особенно спектроскопич., методов исследования и анализа, увеличением числа используемых сложных методов синтеза.

Химия большинства элементов в 20 в. интенсивно развивалась, однако нек-рые области Н. х. прогрессировали особенно быстро. Появились и новые быстро растущие направления. Химия редких металлов начала выделяться в самостоят. раздел Н. х. в 30-х гг. благодаря зарождению произ-ва редких металлов и росту их потребления, комплексному характеру мн. видов прир. сырья и общности технол. операций переработки сырья (см. *Гидрометаллургия*). Появление атомной энергетики, авиационно-космич. пром-сти и электроники повысили роль этой области Н. х.

Химия галогенов, особенно фтора, получила мощный импульс развития во 2-й пол. 20 в. в связи с развитием металлургии, атомной и ракетной техники, произ-в орг. в-в, полупроводниковых и др. материалов. Заметному увеличению числа исследований неорг. фторидов способствовало открытие в 1962 фторидов благородных газов. В 70–80-х гг. расширилось применение атомарных и ионизированных галогенов, каталитич. р-ций галогенирования. Многообразие соед. галогенов и широкий диапазон их св-в сделали эти соед. удобными объектами для изучения осн. задач Н. х.

Несмотря на то что уран известен с кон. 18 в., химия актиноидов приобрела самостоят. значение только в 40-х гг. 20 в., когда стали проводиться работы по созданию ядерного оружия. Начиная с 60-х гг. первенство в прикладных исследованиях принадлежит проблемам ядерного топлива. Большая часть *актиноидов* получена искусств. путем (Г. Сиборг, Г. Н. Флеров и др.). Особенность химии актиноидов заключается в трудности выделения многих из них в больших кол-вах из-за их радиоактивности. Для получения актиноидов разработаны спец. методы синтеза и очистки, созданы микрометоды Н. х. и методы дистанц. управления процессами. Появилось понятие «ядерной чистоты» материалов, способы контроля чистоты продуктов.

Начало 2-й пол. 20 в. связано с возникновением химии полупроводников (см. *Полупроводники, Полупроводниковые материалы*), а несколько более позднее время – с развитием *планарной технологии* интегральных схем. Перед Н. х. возникли задачи получения особо чистых в-в, что потребовало резкого улучшения методов очистки и анализа. Инструмент. методы анализа в этой области Н. х. полностью вытеснили традиционные.

В связи с развитием ракетно-космич. техники, а также *химических источников тока* во 2-й пол. 20 в. самостоят. значение стала приобретать химия энергонасыщенных соединений – сильнейших окислителей и восстановителей. Позже все большее внимание стало уделяться твердым источникам (аккумуляторам) разл. газов – кислорода (см. *Пиротехнические источники газов*), водорода (см. *Водородная энергетика*), фтора и др. – для топливных элементов, газовых лазеров, систем жизнеобеспечения космич. станций и кораблей.

Химия РЗЭ (см. *Редкоземельные элементы*) близка к химии нек-рых редких металлов и химии актиноидов, что связано с определенными аналогиями в электронном строении и хим. св-вах всех этих элементов и определяет их совместное присутствие в нек-рых прир. источниках. Уникальные св-ва РЗЭ были изучены и реализованы лишь начиная с 60–70-х гг. Особенностью этих элементов является близость их хим. и многих физ. св-в, что привело к необходимости преодоления трудностей при выделении, глубокой очистке и определении индивидуальных элементов. Интерес к этой области Н. х. возрастает в связи с открытием высокотемпературных оксидных сверхпроводников.

Химия благородных газов зародилась в 1962, когда Н. Бартлетт получил первое хим. соед. ксенона – $XePtF_6$. Ныне известны *криптона дифторид, ксенона фториды*, а также фториды радона, оксиды и хлориды ксенона, ксенаты и перксенаты, многочисл. комплексные соед., содержащие ксенон и криптон. Ми. соед. *благородных газов* м. б. получены только в условиях физ. активирования реагентов; являются термодинамически неустойчивыми в-вами и сильнейшими

окислителями, поэтому развитие этого раздела Н.х. потребовало разработки специфич. методов синтеза и исследований. Открытие соед. благородных газов имело принципиальное значение и привело к видоизменению периодич. таблицы хим. элементов – исключению «нулевой» группы и размещению благородных газов в VIII группе.

В 70-х гг. новый импульс развития получила химия гидридов, особенно гидридов металлов и интерметаллич. соед. (см. *Гидриды*), в связи с перспективой их использования как источников топлива для автономных энергосистем.

Химия твердого тела, переживающая с 60–70-х гг. период бурного развития, способствовала ускорению разработки мн. ключевых для Н.х. вопросов. Среди этих вопросов – природа нестехиометрич. (см. *Нестехиометрия*) и аморфных (см. *Аморфное состояние*) в-в, влияние незначит. изменений состава кристаллов на их св-ва и др. В Н.х. большое внимание уделяется неорг. материалам – сформировались такие области Н.х., как химия материалов для электроники, формируется направление, связанное с *сенсорами химическими*.

Открытие, сделанное в 1986 Й. Беднорцем и К. Мюллером, положило начало еще одной области Н.х. и химии твердого тела – химии высокотемпературных сверхпроводников (см. *Сверхпроводники*).

Теоретическая Н.х. Этот раздел Н.х. рассматривает вопросы хим. связи в неорг. в-вах, структуры в-в, их св-ва и реакц. способность. Основными в Н.х. являются периодич. закон, закон постоянства состава в-в и др. Однако ключевой проблемой сейчас является природа хим. связи. В неорг. в-вах встречаются все виды хим. связи – ковалентная, ионная и металлическая. Теория хим. связи, в частности, рассматривает вопросы природы связи, ее энергии, длины, полярности. Наиб. распространение получили *молекулярных орбиталей методы*, наряду с к-рыми используют *валентных связей метод, кристаллического поля теорию* и др. Для Н.х. особенно актуально приложение методов мол. орбиталей к твердым телам.

Большое значение придается спектрам в электромагн. диапазоне (для определения структуры в-в) и магн. св-вам в-в (в целях создания магн. материалов). Теоретич. Н.х. активно использует методы хим. термодинамики и хим. кинетики.

Теоретич. Н.х. изучает также закономерности образования дефектов кристаллич. решетки, влияние дефектов на св-ва в-в, исследует кинетику твердофазных процессов.

Нек-рые вопросы, разрабатываемые теоретич. Н.х., являются одновременно и проблемами физики и физ. химии. Напр., квантово-хим. описание электронной конфигурации атомов и ионов, проблемы происхождения хим. элементов и их превращений в космосе, создание теории высокотемпературной сверхпроводимости и др.

Методы синтеза неорганических соединений. Физ. и хим. св-ва, а также реакц. способность простых в-в и неорг. соед. изменяются в очень широких пределах. Поэтому для синтеза неорг. в-в используют широкий набор разл. методов (см. *Неорганический синтез*). В общем виде простейший синтез включает смешение реагентов, активацию смеси, собственно хим. р-цию, выделение из нее целевого продукта и очистку последнего.

Мн. методы синтеза специфичны. При получении тугоплавких соед. и материалов применяют методы порошковой технологии (см. *Порошковая металлургия*), реакц. спекания и *химического осаждения из газовой фазы*. Сферич. однородные частицы порошков получают плазменной обработкой или с помощью *золь-гель процессов*. Разработаны спец. методы выделения в-в в виде монокристаллов (см. *Монокристаллов выращивание*), монокристаллич. пленок, в т. ч. эпитаксиальных (см. *Эпитаксия*), и *нитевидных кристаллов*, волокон, а также в аморфном состоянии. Нек-рые р-ции проводят в условиях горения, напр. синтез тугоплавких соед. из смесей порошков простых в-в (см. *Горение, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез*). Все более широкое применение в неорг. синтезе находит криогенная техника (см. *Криохимия*).

Прикладная химия. Еще в 18 в. установилась тесная связь между Н.х. и ремеслами – основой зарождавшейся пром-сти. Позднее Н.х. стала научной базой мн. произ-в, определяющих уровень пром. развития отдельных стран и всего человечества.

Прикладной частью Н.х. традиционно считается технология неорг. в-в. Она связана с крупномасштабными произ-вами серной, соляной, фосфорной, азотной к-т, соды, аммиака, хлора, фтора, фосфора, а также солей натрия, калия, магния и др. (см. *Галургия*), диоксида углерода, водорода, разл. минер. удобрений и мн. др. в-в. Большая часть этих продуктов потребляется др. хим. произ-вами, металлургией и при получении конструкц. материалов.

Прикладная Н.х. играет существ. роль в развитии важнейших отраслей народного хозяйства. Так, в машиностроении и стр-ве широко используют материалы, получаемые из минер. сырья хим. методами. Это, напр., металлы и сплавы, минер. красители, твердые сплавы для режущего инструмента.

В таких отраслях пром-сти, как электроника, электротехника, приборостроение, применение новых неорг. материалов позволяет повысить техн. уровень произ-ва и выпускаемых товаров. Примерами являются в-ва и материалы для интегральных схем, телевизионных экранов, люминесцентных ламп, лазеров на кристаллах, волоконных световодов, сверхпроводниковых и магн. устройств.

В энергетике, помимо применения тугоплавких, жаростойких и жаропрочных конструкц. материалов, достижения Н.х. используются также для произ-ва активных в-в и электролитов в хим. источниках тока, высокотемпературных электролитов, в ядерном реакторостроении, ядерной энергетике и произ-ве материалов для них (ядерного топлива, замедлителей нейтронов, конструкц. материалов). Развивается произ-во материалов для прямого преобразования солнечной и тепловой энергии в электрическую, материалов для МГД-генераторов, для преобразования, хранения и транспортирования энергии, в перспективе – для термоядерных реакторов. Создаются также термохим. циклы разложения воды, к-рые м.б. использованы в водородной энергетике.

Для с. х-ва ведется произ-во минер. удобрений и кормовых добавок, нек-рых видов пестицидов и консервантов кормов.

Возрастает роль Н.х. в решении проблем охраны окружающей среды и рационального природопользования. Все более глубоко и полно исследуется поведение разл. в-в в природе, прир. круговороты в-в, влияние хозяйств. деятельности человека на эти процессы. Разрабатываются новые технол. процессы, позволяющие снизить уровень нарушения экологич. равновесия в природе, сохранить прир. ландшафты при добыче и переработке полезных ископаемых (напр., в результате применения подземного *выщелачивания*). Решаются задачи резкого уменьшения потребления воды в пром-сти, снижения кол-ва отходов (см. *Безотходные производства*), повышения комплексности использования минер. сырья, более полного использования вторичных ресурсов. См. также *Охрана природы*.

Методы Н.х. и хим. технологии применяют для ликвидации вредных выбросов в разл. отраслях произ-ва (напр., в энергетике при сжигании угля), для превращения отходов др. отраслей в полезные продукты. Примерами являются изготовление строит. материалов из металлургич. шлаков, пром. переработка отработанного ядерного топлива.

Лит.: Менделеев Д. И., Основы химии, 13 изд., т. 1–2, М.–Л., 1947; Некрасов Б. В., Основы общей химии, 3 изд., т. 1–2, М., 1973; Реми Г., Курс неорганической химии, т. 1–2, М., 1972–74; Джуа М., История химии, пер. с итал., М., 1975; Дей М. К., Селбин Дж., Теоретическая неорганическая химия, пер. с англ., М., 1976; Полинг Л., Полинг П., Химия, пер. с англ., М., 1978; Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Основы неорганической химии, пер. с англ., М., 1979; Карапетьянц М. Х., Дракин С. И., Общая и неорганическая химия, М., 1981; Штрубе В., Пути развития химии, т. 1–2, пер. с нем., М., 1984; Хьюи Дж., Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, пер. с англ., М., 1987; Williams A. F., A theoretical approach to

inorganic chemistry, B., 1979; Anorganische Chemie, Bd 1–2, B., 1980; Holleman A. F., Wiberg E., Lehrbuch der anorganischen Chemie, B.–N.Y., 1985.
Г. А. Ягодин, Э. Г. Раков.

НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ ВОЛО́КНА, волокнистые материалы, получаемые из нек-рых элементов (B, металлы), их оксидов (Si, Al или Zr), карбидов (Si или B), нитридов (Al) и др., а также из смесей указанных сосд., напр. разл. оксидов или карбидов. См. также *Стеклянное волокно, Металлические волокна, Асбест.*

Методы получения: формование фильерным методом из расплава; раздув расплава горячими инертными газами или воздухом, а также в центробежном поле (этим методом получают волокна из плавких силикатов, напр. кварцевые и базальтовые, из металлов и нек-рых оксидов металлов); выращивание монокристаллич. волокон из расплавов; формова́ние из неорг. полимеров с послед. термообработкой (получают оксидные волокна); экструзия пластифицированных полимерами или плавкими силикатами тонкодисперсных оксидов с послед. их спеканием; термич. обработка орг. (обычно целлюлозных) волокон, содержащих соли или др. соед. металлов (получают оксидные и карбидные волокна, а если процесс ведут в восстановит. среде – металлические); восстановление оксидных волокон углеродом или превращение углеродных волокон в карбидные; газофазное осаждение на подложке – на нитях, полосках из шлепок (напр., осаждением на вольфрамовой или углеродной нити получают борные и карбидные волокна).

Мн. виды Н. в. модифицируют нанесением поверхностных (барьерных) слоев, гл. обр. газофазным осаждением, что позволяет повысить их эксплуатац. св-ва (напр., углеродные волокна с карбидным поверхностным покрытием).

К Н. в. близки игольчатые монокристаллы разл. соед. (см. *Нитевидные кристаллы*).

Большинство Н. в. имеют поликристаллич. структуру, силикатные волокна – обычно аморфную. Для Н. в., получаемых газофазным осаждением, характерна слоевая гетерог. структура, а для волокон, получаемых спеканием, – наличие большого числа пор. Мех. св-ва Н. в. приведены в таблице. Чем более пориста структура волокон (напр., получаемых экструзией с послед. спеканием), тем ниже их плотность и мех. св-ва. Н. в. устойчивы во мн. агрессивных средах, негигроскопичны. В окислит. среде наиб. стойки оксидные волокна, в меньшей степени – карбидные. Карбидные волокна обладают полупроводниковыми св-вами, их электропроводность возрастает с повышением т-ры.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН УКАЗАННОГО СОСТАВА*

Показатель	B	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	SiC	B_4C	Базальт
Диаметр волокна, мкм	100–150	3–10	15–25	4–6	100–150	10–12	10–18
Плотн., г/см³	2,4–2,6	2,2–2,25	2,9–3,9	3,8–5,5	3,1–3,2	2,3–2,5	2,7–2,9
Т.пл., °С	2100–2500	1600–1700	2000–2100	2650–2700	2700–2800	2400–2500	1000–1200
$\sigma_{разр}$, ГПа	2,5–4	3–6	1,4–2,4	1,4–2,1	1–3,5	1,3–1,7	1,9–2
Модуль упругости, ГПа	380–430	70–75	350–380	350–430	400–480	300–350	70–90

* Неорг. волокна, используемые для теплоизоляции и изготовления фильтровальных материалов, имеют более низкие мех. св-ва.

Н. в. и нити – армирующие наполнители в конструкц. материалах, имеющих орг., керамич. или металлич. матрицу. Н. в. (кроме борных) используют для получения волокнистых или композиционно-волокнистых (с неорг. или орг. матрицей) высокотемпературных пористых теплоизоляц. материалов; их можно длительно эксплуатировать при т-рах до 1000–1500 °С. Из кварцевых и оксидных Н. в. изготовляют фильтры для агрессивных жидкостей и горячих газов. Электропроводные карбидкремниевые волокна и нити применяют в электротехнике.

Лит.: Конкин А. А., Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, М., 1974; Кац С. М., Высокотемпературные теплоизоляционные материалы, М., 1981; Наполнители для полимерных композиционных материалов, пер. с англ., М., 1981.
К. Е. Перепелкин.

НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ МАТЕРИА́ЛЫ. Твердые, реже жидкие или пастообразные, в-ва с функцион. св-вами, зависящими от способа получения.

Различают Н. м. металлические, неметаллические и композиционные, к-рые могут содержать как металлич., так и неметаллич. фазы (см. *Композиционные материалы*). По структуре Н. м. подразделяют на монокристаллические, поликристаллические (литье, *керамика*, порошки), аморфные, в т. ч. стеклообразные (см. *Стекло неорганическое*), а также стеклокристаллические (напр., *ситаллы*).

По св-вам и областям применения различают Н. м.: с особыми электрич. св-вами – *полупроводниковые материалы*, электропроводящие, *сверхпроводники*, изоляционные (*диэлектрики*), *электролиты твердые, пьезоэлектрики*, конденсаторные и катодные; с особыми магн. характеристиками (см. *Магнитные материалы*); *оптические материалы* (для линз и фильтров, отражающих и просветляющих покрытий, для волоконной оптики), фотоэлектродные, *люминофоры*, электрохромные, фотопроводящие, материалы для голографии, *лазерные материалы*; с особыми теплофиз. св-вами (для термисторов и нагревателей, жаростойкая и жаропрочная *конструкционная керамика*), *огнеупорные материалы, теплоизоляционные материалы*, аккумуляторы тепла; *коррозионностойкие материалы*. Кроме того, выделяют материалы для энергетики – ядерное топливо, аккумуляторы водорода, для термоядерных установок; конструкц. материалы; *акустические материалы*; для мед. целей – биокерамич. костные и зубные протезы, для кровеносных сосудов и клапанов; сорбенты и носители в катализе и хроматографии; *вяжущие материалы; фрикционные материалы* и *антифрикционные материалы*; абразивные материалы, *твердые сплавы* для изготовления режущего инструмента и др.

В отдельную группу иногда выделяют Н. м. с сенсорными св-вами, применяемые в датчиках т-ры, давления, расхода, концентрации, влажности, pH среды и др. (см. *Сенсоры химические*). Ко многим Н. м. предъявляются очень высокие требования по чистоте (напр., к полупроводниковым, к материалам для волоконной оптики и ядерной техники).

Н. м. находят применение в разл. областях народного хозяйства и часто определяют уровень развития многих из них. Без Н. м. невозможен, напр., прогресс областей, связанных с информатикой и электронной вычислит. техникой.

Многие Н. м. известны с древних времен и широко применяются в быту, напр. фарфор, фаянс, бронза, строит. материалы.

Лит.: Энциклопедия неорганических материалов, т. 1–2, К., 1977; Сайфуллин Р. С., Неорганические композиционные материалы, М., 1983; Неорганическое материаловедение в СССР. История, современное состояние, перспективы развития, под ред. И. Н. Францевича, К., 1983.
Э. Г. Раков.

НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ ПОЛИМЕ́РЫ. Имеют неорг. главные цепи и не содержат орг. боковых радикалов. Главные цепи построены из ковалентных или ионно-ковалентных связей; в нек-рых Н. п. цепочка ионно-ковалентных связей может прерываться единичными сочленениями координац. характера. Структурная классификация Н. п. осуществляется по тем же признакам, что и орг. или элементоорг. полимеров (см. *Высокомолекулярные соединения*). Среди природных Н. п. наиб. распространены сетчатые, входящие в состав большинства минералов земной коры. Многие из них образуют кристаллы типа алмаза или кварца. К образованию линейных Н. п. способны элементы верх. рядов III–VI гр. периодич. системы. Внутри групп с увеличением номера ряда способность элементов к образованию гомо- или гетероатомных цепей резко убывает. Галогены, как и в орг. полимерах, играют роль агентов обрыва цепи, хотя всевозможные их комбинации с др. элементами могут составлять боковые группы. Элементы VIII гр. могут входить в главную цепь, образуя координац. Н. п. Последние, в принципе, отличны от орг. *координационных полимеров*, где система координац. связей образует лишь вторичную структуру. Мн. оксиды или соли металлов переменной валентности по макроскопич. св-вам похожи на сетчатые Н. п.

Длинные гомоатомные цепи (со степенью полимеризации $n \geqslant 100$) образуют лишь углерод и элементы VI гр.– S, Se и Te. Эти цепи состоят только из основных атомов и не содержат боковых групп, но электронные структуры углеродных цепей и цепей S, Sc и Te различны. Линейные полимеры углерода – *кумулены* =C=C=C=C= ... и карбин —C≡C—C≡C—... (см. *Углерод*); кроме того, углерод образует двухмерные и трехмерные ковалентные кристаллы – соотв. *графит* и *алмаз*. Сера, селен и теллур образуют атомные цепочки с простыми связями и очень высокими *n*. Их полимеризация имеет характер фазового перехода, причем температурная область стабильности полимера имеет размазаниую нижнюю и хорошо выраженную верхнюю границы. Ниже и выше этих границ устойчивы соотв. циклич. октамеры и двухатомные молекулы.

Др. элементы, даже ближайшие соседи углерода по периодич. системе – B и Si, уже неспособны к образованию гомоатомных цепей или циклич. олигомеров с $n \geqslant 20$ (безотносительно к наличию или отсутствию боковых групп). Это обусловлено тем, что лишь атомы углерода способны образовывать друг с другом чисто ковалентные связи. По этой причине более распространены бинарные гетероцепные Н.п. типа $[—M—L—]_n$ (см. табл.), где атомы M и L образуют между собой ионно-ковалентные связи. В принципе, гетероцепные линейные Н.п. не обязательно должны быть бинарными: регулярно повторяющийся участок цепи м.б. образован и более сложными комбинациями атомов. Включение в главную цепь атомов металлов дестабилизируст линейную структуру и резко снижает *n*.

КОМБИНАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИЕ БИНАРНЫЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ТИПА $[—M—L—]_n$ (ОБОЗНАЧЕНЫ ЗНАКОМ +)

M	L		M	L	
	O	N		O	N
B*	+	+	P*	+	+
Al	+	+	As	+	+
			Sb	+	+
Si	+	+	S	+	+
Ge	+	–	Se	+	+
Sn	+	–	Te	+	+
Pb	+	–			

* Образует также неорг. полимеры состава $[—B—P—]_n$.

Особенности электронной структуры главных цепей гомоцепных Н.п. делают их весьма уязвимыми при атаке нуклеоф. или электроф. агентами. Уже по одной этой причине относительно стабильнее цепи, содержащие в качестве компонента L кислород или др. атом, соседний с пим по периодич. системе. Но и эти цепи нуждаются обычно в стабилизации, к-рая в прир. Н.п. связана с образованием сетчатых структур и с очень сильным межмол. взаимод. боковых групп (включая образование солевых мостиков), в результате к-рого большинство даже линейных Н.п. нерастворимы и по макроскопич. св-вам сходны с сетчатыми Н.п.

Практич. интерес представляют линейные Н.п., к-рые в наиб. степени подобны органическим – могут существовать в тех же фазовых, агрегатных или релаксационных состояниях, образовывать аналогичные надмол. структуры и т.п. Такие Н.п. могут быть термостойкими каучуками, стеклами, волокнообразующими и т.п., а также проявлять ряд св-в, уже не присущих орг. полимерам. К ним относятся *полифосфазены*, полимерные оксиды серы (с разными боковыми группами), фосфаты, силикаты. Нек-рые комбинации M и L образуют цепи, не имеющие аналогов среди орг. полимеров, напр. полупроводники с широкой зоной проводимости и сверхпроводники. Широкой зоной проводимости обладает графит, имеющий хорошо развитую плоскую или пространств. структуру. Обычным сверхпроводником при т-ре вблизи 0 K является полимер $[—SN—]_x$; при повышенных т-рах он утрачивает сверхпроводимость, но сохраняет полупроводниковые св-ва. Высокотемпературные сверхпроводящие Н.п. должны обладать структурой керамик, т.е. обязательно содержать в своем составе металлы (в боковых группах) и кислород.

Переработка Н.п. в стекла, волокна, ситаллы, керамику и т.п. требует плавления, а оно, как правило, сопровождается обратимой деполимеризацией. Поэтому используют обычно модифицирующие добавки, позволяющие стабилизировать в расплавах умеренно разветвленные структуры.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 363–71; Бартенев Г. М., Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла, М., 1974; Коршак В. В., Козырева Н. М., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 1, с. 5–29; Inorganic polymers, в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y.–L.–Sydney, 1967, p. 664–91.

С. Я. Френкель.

НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЙ СИ́НТЕЗ, получение неорг. соединений. Как правило, состоит из неск. последовательных или параллельных процессов – механических, химических, физико-химических. В общем случае Н.с. включает смешение реагентов, активацию реакц. смеси и собственно хим. р-цию, выделение и очистку целевого продукта.

Выбор метода смешения определяется св-вами реагентов и продуктов и их агрегатным состоянием. Трудиее всего получать однородные смеси сильно отличающихся по св-вам в-в, особенно находящихся в разпых агрегатных состояниях или в виде порошков.

Наиб. распространенные методы активации – повышение т-ры и давления. При этом увеличивается скорость процессов, а также м.б. достигнуто изменение выхода и фазового состояпия продуктов. Повышение давления может также приводить к изменению направления хим. р-ции, понижению скорости хим. р-ций в случае твердых тел, расширению области гомогенности твердых фаз, стабилизации более плотных фаз (напр., алмаза). В снец. устройствах достигают давления порядка 10^8–10^9 Па (см. *Давление, Ударных труб метод*). Для активации используют также *катализаторы*, электрич. ток (см. *Электросинтез, Анодное растворение* металлов), интенсивное световое излучение (см. *Фотохимия, Лазерная химия*), ионизирующее (см. *Радиационная химия*) и микроволновое излучепие, магн. поля, ультразвук, мощные пучки заряженных частиц и др. Твердые в-ва активируют измельчением, истиранием, сочетанием высокого давления со сдвигом, а также спец. мех. приемами (см. *Механохимия*).

Для синтеза неорг. соед. используют р-ции – окислит.-восстановительную, комплексообразования, разложения и др., к-рые могут осуществляться в газовой, жидкой, твердой фазах или в гетерог. системах.

Большинство методов очистки неорг. в-в основано на изменении агрегатного состояния очищаемого в-ва или примесей, нереводе их в разл. фазы с послед. разделением фаз.

Мн. синтезы проводят в водных и неводных р-рах. При этом целевой компонент или примеси переводят в осадок (осаждение, кристаллизация, высаливание, вымораживание), газовую фазу (перегонка), несмешивающуюся с исходным р-ром вторую жидкую фазу (жидкостная экстракция), пену (ионная флотация), на пов-сть или в объем твердого сорбента (ионообменная сорбция). В-ва в микрограммовых кол-вах получают также соосаждением.

Газообразные в-ва очищают путем селективной конденсации (или десублимации), селективного поглощения р-рами, расплавами или гранулированными твердыми в-вами, твердые в-ва – перекристаллизацией (в частности, в гидротермальных условиях; см. *Гидротермальные процессы*), зонной плавкой (см. *Кристаллизация*), с помощью *химических транспортных реакций* и др. Для очистки часто используют селективное окисление, восстановление или комплексообразование. Применяют также разл. виды *хроматографии, мембранные процессы разделения, дистилляцию, ректификацию*.

Использование вакуума при проведении Н. с. обеспечивает бóльшую чистоту продуктов, а в случае термически неустойчивых в-в – больший выход. Методы *плазмохимии* предусматривают переведение реагентов с помощью электрич. разрядов, электрич. дуги или высокочастотных излучений в состояние низкотемпературной плазмы с послед. закаливанием продуктов.

При получении тугоплавких соед. применяют методы *порошковой металлургии*, реакц. спекание, *химическое осаждение из газовой фазы*. Нек-рые сильно экзотермичные р-ции проводят в условиях *горения*, напр. синтез P_2O_5 – сжиганием P на воздухе, SF_6 – сжиганием S в потоке F_2, нек-рые тугоплавкие соед. получают при беспламенном горении (см. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез*).

Для получения термически неустойчивых соед., однородных смесей тонких порошков (с послед. их спеканием), для проведения р-ций в матрично-изолированном состоянии используют криогенную технику (см. *Криохимия*). Для ионной имплантации и синтеза неустойчивых в-в применяют атомные, ионные, молекулярные или кластерные пучки.

При синтезе мн. твердых в-в большое внимание уделяют их текстуре или структуре, а также морфологии пов-сти, поскольку эти характеристики сильно влияют на св-ва неорг. материалов. Так, сферич. однородные частицы порошков получают плазменной обработкой или с помощью *золь-гель процесса*. Разработаны спец. методы *монокристаллов выращивания*, получения монокристаллич. пленок, в т. ч. эпитаксиальных (см. *Эпитаксия*), и волокон. Созданы методы сохранения высокотемпературных кристаллич. модификаций нек-рых в-в (напр., кубич. ZrO_2) при низких т-рах, способы получения в-в в аморфном состоянии, приемы синтеза аморфных «сплавов» разнородных в-в (напр., сплавы Si или Ge, содержащие водород, фтор, азот и др.), разл. стеклокристаллич. материалов.

Лит.: Препаративные методы в химии твердого тела, под ред. П. Хагенмюллера, пер. с англ., М., 1976; Руководство по неорганическому синтезу, т. 1–6, под ред. Г. Брауэра, пер. с нем., М., 1985–86; Ключников Н. Г., Неорганический синтез. Учебное пособие, 2 изд., М., 1988; The chemistry of non-aqueous solvents, ed. by J. J. Lagowski, v. 1, N. Y., 1966. *Э. Г. Раков.*

НЕОФОЛИО́Н (метиловый эфир 2-ноненовой к-ты) $CH_3(CH_2)_5CH{=}CHCOOCH_3$, мол. м. 170,25, бесцв. или желтоватая маслянистая жидкость с сильным запахом свежей зелени и фиалки; т. кип. 109–116 °С/5 мм рт. ст.; d_4^{25} 0,893–0,898; n_D^{20} 1,4420–1,4470; раств. в этаноле и эфирных маслах, не раств. в воде. Получается декарбоксилированием продукта конденсации малоновой к-ты с гептаналем с послед. этерификацией образующейся 2-ноненовой к-ты. Применяют как компонент парфюм. композиций и пищ. ароматизаторов. *Л. А. Хейфиц.*

НЕПРЕДЕ́ЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРО́ДЫ, то же, что *ненасыщенные углеводороды*.

НЕПРЕРЫ́ВНЫЕ И ПЕРИОДИ́ЧЕСКИЕ ПРОЦЕ́ССЫ в химической технологии. При периодич. процессах (П. п.) все стадии осуществляются последовательно в одном аппарате, при непрерывных процессах (Н. п.) – одновременно в разных аппаратах. Известны также комбинир. процессы. К ним относятся Н. п., отдельные стадии к-рых проводятся периодически (полунепрерывные процессы), либо П. п., когда нек-рые стадии протекают непрерывно (полупериодич. процессы). Т. наз. степень непрерывности процесса определяется отношением $\tau/\Delta\tau$, где τ – время, необходимое для завершения всех стадий процесса от момента загрузки исходных материалов до выгрузки готовых продуктов; $\Delta\tau$ – период процесса, т. е. время от начала загрузки исходных материалов данной партии до начала загрузки исходных материалов след. партии. Для П. п. $\Delta\tau > 0$, $\tau/\Delta\tau < 1$; для Н. п. $\Delta\tau \to 0$, $\tau/\Delta\tau \to \infty$. Движущая сила любого процесса – разность между предельным числовым значением к.-л. параметра и действительным его значением, напр. для хим. процессов – разность между равновесной a и рабочей x концентрациями к.-л. реагента.

Непрерывно действующие аппараты в зависимости от характера изменения параметров подразделяют на аппараты идеального вытеснения, идеального смешения и промежут. типа (осн. группа реально функционирующих пром. аппаратов). В аппаратах первого типа в ходе процесса концентрация реагента (а следовательно, и движущая сила) монотонно снижается (рис. 1, *а*); одновременно уменьшается скорость процесса, а также производительность аппарата; средняя движущая сила определяется как средняя логарифмич. величина.

В аппарате идеального смешения концентрация изменяется практически мгновенно и движущая сила на протяжении всего процесса остается постоянной и равной своему конечному и, значит, наименьшему значению (рис. 1, *б*). В аппаратах периодич. действия движущая сила процесса и,

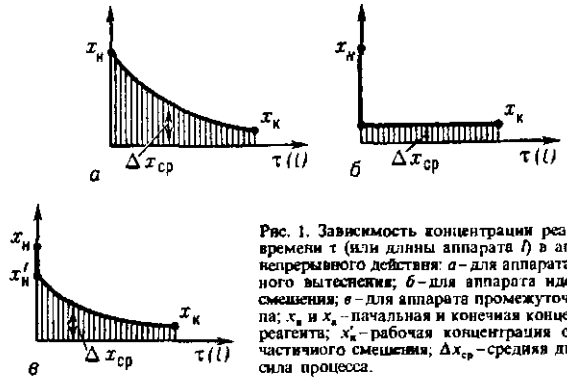


Рис. 1. Зависимость концентрации реагента от времени τ (или длины аппарата l) в аппаратах непрерывного действия: *а* – для аппарата идеального вытеснения; *б* – для аппарата идеального смешения; *в* – для аппарата промежуточного типа; $x_н$ и $x_к$ – начальная и конечная концентрации реагента; $x'_н$ – рабочая концентрация с учетом частичного смешения; $\Delta x_{ср}$ – средняя движущая сила процесса.

следовательно, его скорость монотонно падают. Характер изменения концентрации в аппарате обусловливает не только скорость процесса и производительность единицы объема аппарата, но и селективность процесса. Так, если в результате взаимод. компонентов получается целевой продукт X, к-рый далее может превращаться в нежелат. продукты Y и Z, то кол-во X будет тем меньше, чем больше отличается характер изменения движущей силы в данном аппарате от характера ее изменения в аппаратах идеального вытеснения и периодич. действия. Осуществление процессов в аппаратах идеального смешения и промежут. типа (рис. 1, *в*) способствует образованию Y и Z и, т. обр., определяет в целом более низкую селективность, чем в аппаратах идеального вытеснения.

Отношение движущих сил в аппаратах идеального смешения и вытеснения, равное отношению времен завершения процесса в аппаратах идеального вытеснения и идеального смешения соотв., наз. концентрационным кпд хим.-технол. аппарата.

Непрерывно действующий аппарат промежут. типа – сложная гидравлич. система. Однако его можно представить как группу (каскад) последовательно соединенных аппаратов идеального смешения. При этом число псевдосекций в каскаде n (осн. характеристика аппарата) и прочие параметры процесса вычисляются с помощью законов формальной кинетики или определяются экспериментально по вымыванию вещества-метки (см. *Трассёра метод*). Для определения n строят график (рис. 2), на к-ром вычерчивают также теоретич. кривые, отвечающие ур-нию

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \frac{n\tau}{\tau_0} + {}^1\!/_2\left(\frac{n\tau}{\tau_0}\right)^2 + \cdots + \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{n\tau}{\tau_0}\right)^{n-1},$$

где $n = 1, 2, 3$ и т. д., и находят такое значение n, при к-ром теоретич. и эксперим. кривые накладываются. Концентрац. кпд в случае каскада аппаратов идеального смешения увеличивается с возрастанием числа секций (числа аппаратов) в каскаде и уменьшается с увеличением степени превращения компонентов и порядка р-ции.

Преимущества Н. п. по сравнению с П. п.: возможность повышения производительности единицы объема аппаратуры в результате исключения вспомогат. стадий (загрузка

исходных материалов и выгрузка готовых продуктов); устойчивость режимов проведения; более полное использование подводимой или отводимой теплоты при отсутствии перерывов в работе аппаратов; возможность рекуперации теплоты (напр., отходящих газов); более высокое качество продукции; большая компактность оборудования и соотв. меньшие капитальные и эксплуатац. расходы (на обслуживание, ремонт и т. д.); возможность более полной

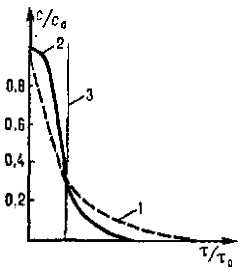


Рис. 2. Зависимость C/C_0 от τ/τ_0 (где C_0 – начальная концентрация метки, C – концентрация метки в момент времени τ, τ_0 – время идеального вытеснения метки): 1 – $n = 1$; 2 – $n = 4$; 3 – $n \to \infty$.

механизации и значительно более легкая автоматизация управления. Однако в ряде случаев П. п. более целесообразны. Так, для четкого разделения многокомпонентной системы достаточно одной периодически действующей ректификац. колонны (см. *Ректификация*), а для того же разделения непрерывным методом потребуется $(n - 1)$ колонн, где n – число компонентов в смеси; др. пример – возможность достижения иногда (при *коксовании* и т. п.) более высокого качества продукции.

Многотоннажные произ-ва обычно организуют с применением Н. п. В малотоннажных произ-вах (в т. ч. опытных), характеризующихся разнообразием ассортимента, благодаря возможности обеспечения большей гибкости в использовании оборудования при меньших капитальных затратах П. п. часто более эффективны, чем Н. п. (напр., в произ-вах лакокрасочных материалов, реактивов, катализаторов). См. также *Структура потоков*.

Лит.: Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 9 изд., М., 1973, с. 13–15; Плановский А. Н., Николаев П. И., Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии, 3 изд., М., 1987, с. 12–26.

НЕПТУ́НИЙ (от назв. планеты Нептун; лат. Neptunium) Np, искусственный радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 93, относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 15 изотопов с мас. ч. 227–241. Наиб. долгоживущий изотоп – ^{237}Np ($T_{1/2}$ $2{,}14 \cdot 10^6$ лет, α-излучатель), являющийся родоначальником четвертого радиоактивного ряда. В природе встречается в ничтожных кол-вах в урановых рудах. Образуется из ядер урана под действием нейтронов космич. излучения и нейтронов спонтанного деления ^{238}U. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; степени окисления +3, +4, +5 (наиб. устойчива), +6, +7; электроотрицательность по Полингу 1,22; ат. радиус 0,155 нм, ионные радиусы Np^{3+} 0,0986 нм, Np^{4+} 0,0913 нм, Np^{5+} 0,087 нм, Np^{6+} 0,082 нм.

Свойства. Н. – хрупкий серебристо-белый металл. Известен в трех полиморфных модификациях: ниже 280 °С устойчива α-форма с орторомбич. решеткой ($a = 0{,}472$ нм, $b = 0{,}488$ нм, $c = 0{,}666$ нм, пространств. группа *Pmcn*); в интервале 280–576 °С устойчива β-форма с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}489$ нм, $c = 0{,}338$ нм); выше 576 °С существует модификация с кубич. гранецентрированной решеткой ($a = 0{,}343$ нм). Для Н. т. пл. 639 °С, т. кип. 4082 °С; рентгеновская плотн. 20,45 г/см³; C_p^0 29,62 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{возг}$ 561 кДж/моль; S^0_{298} 50,45 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара металлич. Н. в интервале 1700–1950 К: $\lg p$(мм рт. ст.) = $-22370/T + 5{,}196$; металлич. Н. парамагнитен.

Н. весьма реакционноспособен, раств. в разб. HCl с образованием ионов Np^{3+} в присут. восстановителей или Np^{4+} в присут. воздуха. При нагр. Н. в атмосфере H_2 образуются гидриды перем. состава NpH_{2+x} ($x = 0$–$0{,}7$), а также NpH_3 – черные кристаллы с металлич. блеском гексагон. сингонии ($a = 0{,}3771$ нм, $c = 0{,}6713$ нм). Св-ва нек-рых соед. Н. приведены в таблице.

Диоксид NpO_2 получают прокаливанием гидроксида, нитрата, оксалата, ацетата, пероксида и др. сосд. Н. в любой степени окисления при 600–800 °С, окислением Н. на воздухе при 800–1000 °С или восстановлением высших оксидов Н. оксидом углерода. Оксид Np_3O_8 получают нагреванием гидроксида $NpO_2OH \cdot xH_2O$ в токе O_2 при 300–450 °С. Оксиды Н. в твердом состоянии реагируют с оксидами щелочных и щел.-зем. металлов, образуя нептунаты (IV, V, VI, VII), напр. Na_2NpO_4, Li_5NpO_6.

Трифторид NpF_3 и трихлорид $NpCl_3$ синтезируют взаимод. NpO_2 соотв. с эквимолярной смесью H_2 с HF (при 500 °С) и H_2 с CCl_4 при 350 °С; трибромид $NpBr_3$ и триодид NpI_3 – р-цией NpO_2 с избытком смеси Al соотв. с $AlBr_3$ при 350–400 °С или AlI_3 при 500 °С. Нагреванием NpO_2 в токе HF при 500 °С, CCl_4 при 450–530 °С или взаимод. NpO_2 с $AlBr_3$ при 350 °С получают соответствующие тетрагалогениды NpX_4 ($X = F, Cl, Br$). Тетрафторид NpF_4 плохо раств. в воде и орг. р-рителях; при 500 °С восстанавливается H_2 до NpF_3, с F_2 выше 250 °С образует гексафторид NpF_6 (в парообразном состоянии бесцветный). Для NpF_6 т. пл. 55 °С, т. кип. 55,18 °С; давление пара 27 кПа (273 К), 167 кПа (298 К); на свету разлагается; бурно реагирует с водой.

Синтезированы оксогалогениды Н.: оксодихлорид $NpOCl_2$ – желто-оранжевые кристаллы с орторомбич. решеткой ($a = 1{,}5209$ нм, $b = 1{,}7670$ нм, $c = 0{,}3948$ нм); оксодибромид $NpOBr_2$ получают при взаимод. Sb_2O_3 с $NpBr_4$ при 150 °С; диоксофторид NpO_2F – кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}8341$ нм, $c = 0{,}7193$ нм); оксотрифторид $NpOF_3$ – кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}4185$ нм, $c = 1{,}5799$ нм), образуется при взаимод. Np_2O_5 с безводным HF при 50–60 °С; диоксодифторид NpO_2F_2 – кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}4185$ нм, $c = 1{,}5790$ нм), получают взаимод. $NpO_3 \cdot H_2O$ с жидким BrF_3 при комнатной т-ре, с HF при 300 °С или F_2 при 230 °С. Известны фторонептунаты: $Li[NpF_5]$, $M_2[NpF_6]$, где M = Na, K, Rb; $M[NpF_6]$, где M = Ca, Ba, Pb(II); $M_7[Np_6F_{31}]$, где M = Na, K, Rb; $Na_3[NpF_8]$ – сиреневые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}5410$ нм, $c = 1{,}089$ нм); $Pb[NpF_7]$ – розово-фиолетовые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}626$ нм, $b = 1{,}342$ нм, $c = 0{,}890$ нм); $Cs[NpF_6]$ – розово-фиолетовые кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}8017$ нм, $c = 0{,}8386$ нм); $Rb[NpO_2F_2]$ и $Cs[NpO_2F_3]$ кристаллизуются при испарении конц. р-ра HF, содержащего эквимолярные кол-ва CsF и $NpO_3 \cdot H_2O$. Известны хлоронептунаты (IV) $M_2[NpCl_6]$, где M = Cs, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$, оксихлоронептунаты (V, VI).

Сесквисульфид Np_2S_3 синтезирован при 1000 °С взаимод. NpO_2 со смесью H_2S и CS_2, нитрид NpN – р-цией гидрида Н. с безводным NH_3 при 750–770 °С, дисилицид $NpSi_2$ – нагреванием Si и NpF_3 при 1500 °С в вакууме.

В водных р-рах Н. может существовать в степенях окисления от +3 до +7. Стандартные окислит. потенциалы для Np(IV)/Np(III) 0,155 В, Np(V)/Np(IV) 0,739 В, Np(VI)/Np(V) 1,137 В, Np(VII)/Np(VI) 2,04 В, Np(V)/Np(III) 0,477 В, Np(VI)/Np(III) 0,677 В, Np(VI)/Np(IV) 0,938 В. Для бесконечно разб. водных р-ров $\Delta H^0_{обр}$ (кДж/моль) ионов: – 527,13 (Np^{3+}), – 556,00 (Np^{4+}), – 978,12 (NpO_2^+), – 860,56 (NpO_2^{2+}). При окислении Np(VI) озоном в щелочной среде образуется Np(VII). Ионы Н. в р-ре склонны к гидролизу и комплексообразованию. В слабокислых р-рах существуют ионы $[Np(H_2O)_8]^{3+}$, $[NpO_2(H_2O)_6]^{4+}$ и $[NpO_2(H_2O)_6]^{2+}$. Ионы Н. в р-рах имеют характерную окраску: Np^{3+} – фиолетово-голубую, Np^{4+} – желто-зеленую, NpO_2^+ – зелено-голубую, NpO_2^{2+} – розовую и NpO_2^{3+} – зеленую в щелочных р-рах и коричневую в р-ре $HClO_4$. По способности к комплексообразованию ионы Н. располагаются в ряд: $Np^{4+} > NpO_2^{2+} > Np^{3+} > NpO_2^+ > NpO_2^{3+}$. Ионы Н. склонны к диспропорционированию в зависимости от кислотности и состава среды, на их хим. поведение в целом влияют

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ НЕПТУНИЯ

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			
			a, пм	*b*, нм	*c*, нм	угол, град
NpO	–	Кубич. гранецентрированная	0,501	–	–	–
NpO_2	Зеленовато-коричневый	Кубич. гранецентрированная	0,5434	–	–	–
Np_2O_5	Темно-коричневый	Моноклинная	0,4183	0,6584	0,4086	90,32
Np_3O_8	Темно-коричневый	Ромбич.	0,6584	0,4086	0,4183	–
NpF_3	Пурпурный	Гексагон.	0,7129	–	0,7288	–
$NpCl_3$	Зеленовато-коричневый	Гексагон.	0,7413	–	0,4282	–
α-$NpBr_3$	Зеленый	Гексагон.	0,7936	–	0,4438	–
β-$NpBr_3$	Зеленый	Ромбич.	0,12618	0,4109	0,9153	–
NpI_3	Коричневый	Ромбич.	0,1398	0,4326	0,998	–
NpF_4	Светло-зеленый	Моноклинная	0,1267	0,1062	0,841	126,10
$NpCl_4$	Красно-коричневый	Тетрагон.	0,825	–	0,746	–
$NpBr_4$	Красно-коричневый	Моноклинная	0,1089	0,874	0,705	95,19
NpF_6	Оранжевый	Ромбич.	0,9910	0,8970	0,5210	–
Np_2S_3	Черный	Ромбич.	1,03	1,06	0,385	–
NpS_3	Черный	Моноклинная	0,536	0,387	1,810	99,30
NpOS	Черный	Тетрагон.	0,383	–	0,665	–
NpN	Черный	Кубич.	0,4887	–	–	–
NpC_2	С металлич. блеском	Тетрагон.	–	–	–	–
$NpSi_2$	С металлич. блеском	Тетрагон.	0,396	–	1,367	–

продукты радиолиза р-ров, образующиеся под действием собств. излучения Н.

Получение. Изотопы Н. образуются при длит. облучении U в ядерных реакторах и выделяются как побочные продукты при получении плутония. Изотоп ^{237}Np получается по р-ции $^{238}U\ (n, 2n)\ ^{237}U \xrightarrow[6{,}8\ сут]{\beta^-} {}^{237}Np$ в кол-вах, составляющих ~0,3% от образовавшегося Pu или 10^{-6}–10^{-4}% по массе от содержания U. В реакторах, работающих на U, обогащенном ^{235}U, изотоп ^{237}Np образуется гл. обр. по р-ции $^{235}U(n, \gamma)\,^{236}U(n, \gamma)\,^{237}U \xrightarrow[6{,}8\ сут]{\beta^-} {}^{237}Np$. Осн. сырьевой источник ^{237}Np – высокорадиоактивные отходы плутониевого произ-ва, получаемые при переработке U, облученного в ядерных реакторах. Мировое произ-во Н. (без СССР; 1990) 0,5–1 т/год. ^{237}Np высокой изотопной чистоты выделяют также из препаратов ^{241}Am как продукт его α-распада. Короткоживущий изотоп ^{239}Np ($T_{1/2}$ 56,5 ч) – промежут. продукт в произ-ве Pu, а также дочерний продукт распада ^{243}Am. Легкие (нейтронодефицитные) изотопы Н. обычно получают при облучении изотопов U в ядерных р-циях дейтронами разл. энергии. Выделяют изотопы Н. осаждением, ионным обменом, экстракцией и экстракционно-хроматографически. Металлич. Н. получают восстановлением NpF_4 парами Ba или Ca при т-ре выше 700 °C.

Определение. Аналит. определению Н. обычно предшествует его концентрирование, выделение и очистка. Чаще всего для количеств. определения Н. используют радиометрич. и спектрофотометрич. методы. Уд. α-активность ^{237}Np составляет 1540 α-частиц/(мкг·мин). Определение ^{239}Np и ^{238}Np проводят изменением β-активности (чувствительность 37 Бк) или γ-излучения (чувствительность $3{,}7\cdot10^4$ Бк) с энергией соотв. 100 и 1000 кэВ. Чувствительность радиоактивационного определения ^{237}Np (по γ-линии ^{238}Np) 10^{-3} мкг. Спектрофотометрич. определение Н. проводят по линии поглощения Np^{5+} при $\lambda = 983$ нм, метод позволяет определять 100–200 мкг Н. с ошибкой 2%. Большей чувствительностью (~2 мкг Н.) обладают методы, основанные на р-циях с орг. реагентами. Для определения субмикрограммовых кол-в Н. начиная с 80-х гг. используют люминесцентные методы. Для высокоточного определения Н. (±0,1%) после его выделения и концентрирования используют электрохим. методы (полярография, амперометрич., потенциометрич. и кулонометрич. титрование).

Изотоп ^{237}Np применяют в качестве стартового материала для произ-ва ^{238}Pu.

Н. высоко токсичен; ПДК ^{237}Np в открытых водоемах и воздухе рабочих помещений соотв. 55,5 и $2{,}6\cdot10^{-6}$ Бк/л.

Впервые Н. получен Э. Макмилланом и Ф. Эйблсоном в 1940.

Лит.: Schulz W. W., Benedict G. E., Neptunium-237. Production and recovery, [Wash.], 1972. См. также лит. при ст. *Актиноиды.* *Б. Ф. Мясоедов.*

НЕРАВНОВЕ́СНАЯ ХИМИ́ЧЕСКАЯ КИНЕ́ТИКА, изучает кинетич. закономерности хим. р-ций при сильном нарушении термодинамич. равновесия в реагирующей системе или физ.-хим. среде, в к-рой они протекают. Любая хим. р-ция нарушает термодинамич. равновесие в системе, но во мн. случаях это нарушение мало, и если нет внеш. источников возмущения состояния системы, то при кинетич. расчетах неравновесностью либо пренебрегают, либо учитывают как второстепенный фактор, вводя малые поправки к константам скорости р-ций. В таких случаях говорят о равновесной кинетике (условно, поскольку хим. состав системы должен быть неравновесным, иначе скорости всех р-ций были бы равны нулю). Константы скорости в равновесной кинетике выражаются в виде ф-ций от термодинамич. параметров среды, напр. т-ры и давления.

В условиях термодинамич. равновесия относит. заселенность i-го энергетич. уровня N_i/N (N – полное число молекул, N_i – число молекул на энергетич. уровне E_i) зависит от т-ры T окружающей среды и описывается ф-лой Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_l g_l \exp(-E_l/kT)},$$

где k – постоянная Больцмана, g_i, g_l – числа возможных квантовых состояний молекулы на уровнях с энергиями E_i и E_l соотв. (суммирование проводится по индексу l). Если оператор энергии (гамильтониан) системы допускает разделение переменных, то энергию E_i можно выразить в виде суммы энергий независимых или слабо связанных подсистем. В газах E_i можно представить в виде суммы энергий поступат. и вращат. движений молекул, внутримол. колебаний и электронного возбуждения, причем каждый вид энергии описывается своей ф-цией распределения типа ф-лы Больцмана.

При отклонении от равновесия все или нек-рые из распределений частиц по энергиям типа больцмановского не реализуются. Это может приводить к качеств. и количеств. изменениям кинетики р-ций. Не существует признаков, позволяющих разделить хим. кинетику на неравновесную и равно-

весную. Строго судить об этом нельзя ни по величине относит. отклонения заселенности конкретных энергетич. уровней от равновесной заселенности N_i/N, ни по числу таких уровней, ни по отличию константы скорости р-ции от ее равновесного значения и т. п. В общем случае можно говорить только об условных границах в зависимости от требуемой точности решения конкретной кинетич. задачи. Однако по мере удаления от таких «размытых» границ признакн неравновесных хим. р-ций становятся все более определенными и м. б. установлены на основе общих качеств. сопоставлсний характерных времен релаксационных процессов в газах и конденсир. средах (т. е. по иерархин времен релаксации). Система, выведенная из состояния термодинамич. равновесия, возвращается к нему (релаксирует) в результате обмена энергией при столкновениях частиц неравномерно, с перераспределением по типам движений (степеням свободы молекулы). В газах равновесие м. б. достигнуто быстрее всего для поступат. движения частиц, имеющих одинаковые (или близкие по величине) массы. Колебат. движение, как правило, не обменивается энергией с поступат. движением в процессе столкновения. Молекула может претерпеть значит. число столкновений, прежде чем она приобретет или потеряет квант колебат. энергии. Обычно в системе сначала устанавливается общее равновесие поступат. и вращат. движений. Колебат. релаксация, ведущая к равновесию колебаний молекул с их поступат. и вращат. движениями, требует значительно большего времени.

Если в газовой смеси имеются частицы, на порядки величин различающиеся по массам, время установления поступат. равновесия для смеси в целом гораздо больше, чем для отдельных компонент осн. состава (но не малых примесей). В ионизир. газе вследствие огромного различия масс электронов и атомов задолго до завершения поступат. релаксации устанавливаются равновесия отдельно в подсистемах «тяжелых» частиц (атомов и ионов) и электронов с двумя в общем случае разными т-рами, соотв. $T^{a}_{\text{пост}}$ и $T^{\text{эл}}_{\text{пост}}$. В процессе колебат. релаксации до его завершения в зависимости от состава смеси и типа колебаний могут устанавливаться равновесия по отдельным группам колебат. степеней свободы (колебат. подсистемам), каждое со своей т-рой $T_{\text{кол}}$, и между такими группами.

Таким же соотношением (иерархией) времен релаксации характеризуются мол. жидкости и мол. кристаллы, с тем, однако,отличием, что в жидкостях поступат. и вращат. движения молекул составляют обычно единое целое (энергии этих видов движения можно разделить лишь в очень грубом приближении). В твердых телах все движения атомов и молекул колебательные.

Равновесие по хим. составу, к к-рому приводят хим. р-ции, как правило, достигается за времена, значительно бо́льшие по сравнению со временем колебат. релаксации. Однако при достаточно высоких т-рах константы скорости р-ций сильно возрастают как по абс. величине (см. *Аррениуса уравнение*), так и в сравнении с временами др. релаксационных процессов, и в системе создаются условия, при к-рых возмущения, вызываемые хим. р-цией, релаксировать не успевают. Это относится в особенности к релаксации тех энергетич. состояний, от заселенности к-рых зависит скорость р-ции. В результате скорость р-ции становится зависящей от времен колебат. релаксации, а иногда, в предельных случаях сильной неравновесности, и от времен вращат. и поступат. релаксаций. Иными словами, устанавливается отрицат. обратная связь между скоростью р-ции и теми возмущениями, к-рые она вызывает, что можно рассматривать как одно из проявлений *Ле Шателье – Брауна принципа*. Зависимость скорости р-ции от $T_{\text{пост}}$ становится при этом более слабой. Так, в сильных ударных волнах константа диссоциации при высоких $T_{\text{пост}}$ (в условиях $kT_{\text{пост}} \geqslant D/17$, где D – энергия диссоциации) обычно выражается соотношением

$$\kappa_{\text{дисс}}(T_{\text{пост}}) = \frac{A}{T^{n}_{\text{пост}}}\exp(-D/kT_{\text{пост}}), \qquad (1)$$

где показатель степени n принимает значения от 1 до 4, A – эмпирич. постоянная.

Количеств. соотношения Н. х. к., как правило, значительно сложнее, чем равновесной. Кроме кинетич. ур-ний для концентраций реагирующих в-в и продуктов приходится иметь дело и с ур-ниями, выражающими временные зависимости для заселенностей возбужденных состояний частиц. Такие системы ур-ний, в принципе, можно решать на ЭВМ, если имеются данные о константах скорости элементарных процессов мол. переноса энергии – колебательно-вращательного, колебательно-поступательного (колебательно-трансляционного) и вращательно-трансляционного. В сильно неравновесных условиях решение задач Н. х. к. обеспечивается не столько возможностью решения полной системы ур-ний для заселенностей всех энергетич. состояний частиц, сколько правильным выделением «узкого места» в совокупности элементарных актов, из к-рых слагается хим. превращение. Для этого нужно определить наиб. быстрые параллельные и наиб. медленные последовательные переходы и вычислить (или измерить) их константы скорости – величины, обратные временам жизни молекул в соответствующих возбужденных состояниях.

Вычисление констант скорости хим. р-ций упрощается, если в неравновесной в целом системе можно выделить равновесные подсистемы. Константы скорости р-ций в таких случаях выражаются как ф-ции т-р подсистем. Напр., константа скорости диссоциации $\kappa^{AB}_{\text{дисс}}$ двухатомного газа AB при высоких $T_{\text{пост}}$ приближенно представляется в виде ф-лы типа (1), но в экспоненциальный множитель вместо $T_{\text{пост}}$ входит $T_{\text{кол}}$, а предэкспоненциальный множитель слабо зависит от т-ры. Т. к. движение атомов в молекуле носит в осн. колебат. характер, а кинетика многих хим. превращений связана именно с внутримол. перемещениями атомов, т-ра $T_{\text{кол}}$ – важнейшая кинетич. и энергетич. характеристика состояния газа в условиях, описываемых Н. х. к. Для молекул, состоящих из неск. атомов, константа скорости мономол. распада м. б. при низких давлениях экспоненц. ф-цией $T_{\text{пост}}$ и $T_{\text{кол}}$, общей для всех колебаний (иногда отдельно рассматриваются $T_{\text{кол}}$ для низко- и высокочастотных колебаний).

В случае р-ций с участием электронов (ионизация $A + e \rightarrow A^- + 2e$, диссоциативная рекомбинация $AB^+ + e \rightarrow A + B$ и др.) обычно сравнительно быстро устанавливаются электронное равновесие, характеризующееся т-рой $T^{\text{эл}}_{\text{пост}}$, и поступат. равновесие, характеризующееся т-рой $T^{a}_{\text{пост}}$. Константа скорости ионизации атома A с точностью до слабо меняющегося предэкспоненциального множителя пропорциональна $\exp(-I/kT^{\text{эл}}_{\text{пост}})$, где I – потенциал ионизации. Связь между $T_{\text{кол}}$ и $T_{\text{пост}}$ (или $T^{\text{эл}}_{\text{пост}}$ и $T^{a}_{\text{пост}}$) определяется ур-нием баланса энергии каждой из подсистем, в к-ром учитывается их взаимод. и вклад подсистемы в энергетику р-ций. Электроны обмениваются энергией с колебаниями эффективнее, чем с поступат. и вращат. движениями, поэтому до установления полного равновесия в системе может наступить равновесие между электронной и колебат. подсистемами, выражающееся в равенстве $T_{\text{кол}} = T^{a}_{\text{пост}}$. Определяя $T^{a}_{\text{пост}}$, напр. по даниым о свечении газа, можно косвенно оценить $T_{\text{кол}}$.

Равновесное распределение колебат. энергии в двухатомном газе (молекулы AB) при $T_{\text{кол}} \neq T_{\text{пост}}$ осуществляется путем быстрого (почти резонансного) обмена колебат. квантами по схеме: $AB_n + AB_m \rightleftarrows AB_{n\pm1} + AB_{m\mp1}$ (индексами обозначены номера колебат. уровней). При таком обмене сохраняется общее число колебат. квантов, поэтому равновесие, к к-рому обмен приводит, характеризуется не только т-рой $T_{\text{пост}}$, но и хим. потенциалом $\mu \approx \hbar\omega_0\,(1 - T_{\text{пост}}/T_{\text{кол}})$, где $\hbar\omega_0 = E_1 - E_0$ (ω_0 – основная частота колебаний). Для колебат. уровней с энергиями E_i, меньшими нек-рого значения E_{i^*} (номер уровня $i \lesssim i^*$), обмен энергии внутри колебат. подсистемы происходит быстрее, чем между колебаниями и поступат. движением молекул. Заселенности X_i таких уровней определяются выражением

$$X_i = \frac{1}{Z}\exp[(\mu_i - E_i)/kT_{\text{пост}}], \qquad (2)$$

где $Z = \sum_{m=0}^{i^*} \exp[(\mu_m - E_m)/kT_{\text{пост}}]$. Константа скорости диссоциации при этом выражается в виде

$$\kappa^{AB}_{\text{дисс}} = \kappa^{AB}_{\text{дисс}}(T_{\text{пост}})\exp(\mu_i^*/kT_{\text{пост}}),$$

где $\kappa^{AB}_{\text{дисс}}(T_{\text{пост}})$ – значение $\kappa^{AB}_{\text{дисс}}$ при $T_{\text{кол}} = T_{\text{пост}}$. Распределение (2) переходит в ф-лу Больцмана при $T_{\text{кол}} = T_{\text{пост}}$.

В биариой газовой смеси двухатомных молекул AB и CD с близкими частотами колебаний происходит быстрый обмен колебат. квантами при столкновениях как одинаковых, так и разных молекул. При этом устанавливается след. соотношение между колебат. т-рами $T^{AB}_{\text{кол}}$ и $T^{CD}_{\text{кол}}$:

$$\left(\frac{\omega_0^{AB}}{T^{AB}_{\text{кол}}} - \frac{\omega_0^{CD}}{T^{CD}_{\text{кол}}}\right) = \frac{(\omega_0^{AB} - \omega_0^{CD})}{T_{\text{пост}}} \qquad (3)$$

Благодаря соотношениям (2) и (3) система ур-ний Н. х. к. существенно упрощается, т. к. заселенности X_i не являются независимыми переменными и выражаются через небольшое число параметров – $T_{\text{пост}}$ и μ (или $T_{\text{пост}}$ и $T_{\text{кол}}$).

Выделившаяся при экзотермич. р-ции энергия во мн. случаях распределена по квантовым состояниям продуктов не статистически. Но даже в случае статистич. распределения оно неравновесно относительно окружающей среды. Если в послед. р-ции вступают гл. обр. те промежут. частицы, к-рые не успели релаксировать (дезактивироваться), то р-ция в целом описывается в рамках Н. х. к. В частности, к объектам Н. х. к. относятся цепные р-ции, если активными центрами, ведущими р-цию, являются неравновесно возбужденные частицы. Т. наз. энергетич. разветвление цепей было экспериментально обнаружено в смесях H_2 с F_2 и CH_3I с F_2. В смеси H_2 с F_2 разветвление обусловлено генерированием колебательно возбужденной молекулы HF* по схеме: $F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ с почти резонансной быстрой передачей этого возбуждения на молекулу H_2 и послед. прямой р-цией:

$$H_2^* + F_2 \rightarrow H + HF + F$$

По законам Н. х. к. происходят нек-рые каталитич. процессы, если активными центрами на каталитич. пов-сти служат адсорбир. частицы в колебательно- или электронно-возбужденных состояниях.

Распределение колебат. энергии реагента и константа скорости мономол. р-ции (распада, изомеризации) взаимно связаны друг с другом в переходной области давлений и в пределе низких давлений. Механизм Н. х. к. лежит в основе хим. превращений конденсир. систем в ударных волнах, нек-рых механохим. процессов (см. *Механохимия*). Особое место занимает Н. х. к. р-ций, приводящих к образованию колебаний концентраций промежут. в-в и (или) продуктов (см. *Колебательные реакции*).

Неравновесность в физ.-хим. среде возникает практически во всех случаях, когда на скорость и характерные особенности хим. р-ций (напр., селективность) воздействуют физ. поля. Это м. б. электрич. поле (дуговой разряд, высокочастотное и СВЧ перем. поле), электромагн. излучение ИК, УФ, рентгеновского диапазонов частот, ионизирующее излучение (γ-кванты, др. жесткая радиация). Электромагн. излучение взаимод. с электронной подсистемой, приводя к электронному возбуждению атомов и молекул, ионизации частиц, увеличению энергии своб. электронов (т-ра $T^{\text{эл}}_{\text{пост}}$) и, как следствие, к увеличению энергии мол. колебаний (т-ры $T_{\text{кол}}$). ИК излучение может и непосредственно возбуждать оптически разрешенные (излучательные) колебат. переходы.

Если источник возбуждения взаимод. не со всеми, а лишь с нек-рыми подсистемами, то при их относительно медленной релаксации имеется возможность направленного (селективного) возбуждения таких подсистем. Высокая монохроматичность лазерного ИК излучения позволяет возбуждать отдельные типы колебаний в молекуле, находящиеся в резонансе с излучением. Поскольку вероятность того, что колебат. энергия выделится в результате спонтанного ИК излучения, обычно очень мала, лазерное колебат. возбуждение способно приводить к очень высокой колебат. т-ре.

Ангармонизм колебаний и перераспределение энергии между разл. степенями свободы при соударениях молекул приводят к ограничению направленности действия источника возбуждения системы. Для достижения наиб. выхода продукта при минимуме затрат энергии нужно, как правило, возбуждать не одну, а неск. определенных колебат. степеней свободы, причем не обязательно оптически разрешенных. Это позволяет управлять хим. р-циями: их скоростью, составом продукта и др. Подобные задачи решаются, в частности, в *плазмохимии, фотохимии, радиационной химии, лазерной химии*. Первичные продукты внеш. воздействия – сильно неравновесные по хим. составу и степени возбуждения частицы – могут, взаимодействуя, приводить к образованию больших концентраций др. возбужденных частиц, в т. ч. с инверсной заселенностью, что является необходимым условием для генерирования лазерного излучения (см. *Лазеры химические*).

Подходы Н. х. к. плодотворны для описания мн. прир. процессов. Так, на больших высотах в атмосфере в дневное время суток под действием солнечной радиации происходит эндотермич. диссоциация O_2 и N_2, а в ночное время преобладают обратные процессы с выделением аккумулированной солнечной энергии. Ниже (на высотах 25–35 км) формируется озонный слой. Во всех процессах, от к-рых зависит состав верх. слоев атмосферы, тепловой режим Земли, климат и погода, спектр. состав излучения у земной поверхности и т. п., важную роль играют возбужденные состояния молекул и атомов, их повышенная реакц. способность. Во многом благодаря неравновесному характеру хим. процессов в верх. слоях атмосферы при очень небольшом числе элементов возникает необычайное многообразие наблюдаемых прир. явлений.

Неравновесные электронно-возбужденные состояния молекул играют решающую роль в первичных актах фотосинтеза. Кванты света поглощаются системой молекул хлорофилла, затем по экситонному механизму энергия возбуждения передается димеру хлорофилла с послед. фотохим. разделением заряда. Порождаемые внеш. воздействием (светом, хим. превращениями в среде) неравновесно возбужденные атомы, молекулы, сложные мол. комплексы обусловливают высокую избирательность биохим. р-ций, управление и самоорганизацию хим., биол. и физиол. процессов, характерных для живой природы (см. *Самоорганизация* в неравновесных процессах).

Лит.: Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Кинетика и механизм газофазных реакций, М., 1974; Трое Ю., Вагнер Х., в кн.: Физическая химия быстрых реакций, пер. с англ., М., 1976, с. 13–105; Полак Л. С., Неравновесная химическая кинетика и ее применение, М., 1979; Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А., Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры, М., 1980; Кузнецов Н. М., Кинетика мономолекулярных реакций, М., 1982; Крылов О. В., «Кинетика и катализ», 1989, т. 30, вып. 3, с. 519–32.

Н. М. Кузнецов.

НЕРАЗРУША́ЮЩИЙ АНА́ЛИЗ (недеструктивный анализ), качеств. и количеств. анализ в-ва, в ходе к-рого геом. размеры, масса, хим. состав, структура и св-ва исследуемого объекта не изменяются или изменяются настолько незначительно, что это не влияет на возможность его дальнейшего использования. Понятие Н. а. достаточно условно, зависит от особенностей исследуемого объекта и определяемых компонентов. В ряде случаев удается полностью сохранить образец без к.-л. изменений, фиксируемых совр. методами исследования. Однако чаще всего Н. а. связан с незначит. изменениями объекта исследования. Н. а. проводят с отбором и без отбора пробы. Если анализируют изделие больших размеров, то отбор пробы обычно не влияет на эксплуатац. качества изделия. Анализ изделия микроскопич. размеров с отбором даже малой пробы чаще всего не следует считать неразрушающим.

Для Н. а. применяют методы рентгенофлуоресцентного, активационного, рентгенорадиометрич. анализа и др. Когда спец. подготовки образца к анализу не требуется, Н. а. можно проводить методами локального анализа (ионный микроанализ, электронно-зондовые методы, методы фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрия вторичных ионов и др.).

Классич. пример Н. а. – «бесстружковый метод», при к-ром на пов-сть металла наносят каплю к-ты, отбирают образовавшийся р-р исследуемого материала и анализируют. Т. к. при этом расход металла незначителен, после анализа исследуемый материал можно использовать по назначению. Определение осн. компонентов сплавов методами эмиссионного спектр. анализа также можно отнести к Н. а., поскольку для анализа требуется всего неск. миллиграммов в-ва. Если этим методом нужно определить микропримеси, то предварительно проводят концентрирование и используют навеску пробы в неск. граммов; в этом случае анализ разрушающий. Активационный анализ считается неразрушающим, если образец не содержит значит. кол-в сильноактивирующихся компонентов с большим периодом полураспада. В противном случае анализируемый объект становится радиоактивным и не пригодным для дальнейшего использования.

Примерами Н. а. на произ-ве могут служить автоматизир. системы аналит. контроля (АСАК) на базе многоканальных рентгеновских спектрометров в металлургии, нек-рые виды анализа объектов микроэлектроники. *Ю. А. Карпов.*

НЕ́РНСТА УРАВНЕ́НИЕ, описывает зависимость равновесного потенциала электрода от термодинамич. активности (концентрации) потенциал-определяющих компонентов р-ра электролита. Пусть на границе электрод – р-р в равновесных условиях протекает процесс

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots + ne \rightleftarrows \nu_L L + \nu_M M + \ldots,$$

где A, B, ..., L, M, ... – реагенты, ν_A, ν_B, ..., ν_L, ν_M, ... – их стехиометрич. коэф., n – число электронов, участвующих в р-ции. Для гальвани-потенциала электрода (см. *Межфазные скачки потенциала*) Н. у. записывается в виде:

$$\Delta_p^M\varphi = \Delta_p^M\varphi^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_L^{\nu_L}\cdot a_M^{\nu_M}\ldots}{a_A^{\nu_A}\cdot a_B^{\nu_B}\ldots} = \Delta_p^M\varphi^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_L^{\nu_L}\cdot c_M^{\nu_M}\ldots}{c_A^{\nu_A}\cdot c_B^{\nu_B}\ldots}\times$$
$$\times\frac{f_L^{\nu_L}\cdot f_M^{\nu_M}\ldots}{f_A^{\nu_A}\cdot f_B^{\nu_B}\ldots},$$

где $\Delta_p^M\varphi^0$ – постоянная, R – газовая постоянная, T – т-ра, F – постоянная Фарадея, c_i, a_i, f_i – соотв. концентрации, активности и коэф. активности реагентов. Поскольку абс. значения гальвани-потенциала невозможно определить, часто приводится аналогичное выражение для потенциала электрода относительно определенного электрода сравнения:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_L^{\nu_L}\cdot a_M^{\nu_M}\ldots}{a_A^{\nu_A}\cdot a_B^{\nu_B}\ldots},$$

где E_0 – эмпирич. постоянная, зависящая от выбора электрода сравнения. Использование концентраций c_i вместо активностей a_i в Н. у. возможно лишь для разб. р-ров и при избытке индифферентного электролита.

Н. у. впервые было получено В. Нернстом в 1888 для частного случая системы металл М – ион M^{z+} (z – *зарядовое число* ионов металла в р-ре) в виде:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF}\ln c_{M^{z+}}.$$

Лит.: Корыта И., Дворжак И., Богачкова В., Электрохимия, пер. с чеш., М., 1977; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Основы теоретической электрохимии, М., 1978. *Б. И. Подловченко.*

НЕРО́Л, см. *Гераниол.*

НЕРОЛИДО́Л (перувиол), мол. м. 222,37. Известны α-Н. – 3,7,11-триметил-1,6,11-додекатриен-3-ол $CH_2{=}C(CH_3)-$ $-(CH_2)_3C(CH_3){=}CH(CH_2)_2C(CH_3)(OH)CH{=}CH_2$ и β-Н. – 3,7,11-триметил-1,6,10-додекатриен-3-ол $(CH_3)_2C{=}$ $=CH(CH_2)_2C(CH_3){=}CH(CH_2)_2C(CH_3)(OH)CH{=}CH_2$. Каждая из форм может иметь *цис-* и *транс*-конфигурацию двойных связей и оптич. изомеры. Бесцв. маслянистая жидкость со слабым цветочным запахом; т. кип. 276–277 °С, 145–146 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,878–0,881; n_D^{20} 1,480–1,482; $[\alpha]_D$ от +11 до +15,5°; раств. в этаноле и эфирных маслах, не раств. в воде. По хим. св-вам напоминает линалоол. При действии HCOOH или конц. HCl Н. дегидратируется с одновременной циклизацией, образуя смесь бисаболенов, длит. нагревание с HCOOH приводит к бициклич. сесквитерпену – изокадинену. При нагр. с CH_3COOH Н. частично изомеризуется, образуя смесь неролилилацетата, фарнезилацетата и фарнезена. (+)-Н. дает кристаллич. производное – фенилуретан (т. пл. 37–38 °С). Н. содержится в перуанском бальзаме и во мн. эфирных маслах (анельсиновом, померанцевом и др.), в нек-рых маслах его кол-во 50–95%. Выделяют Н. из эфирных масел или получают из линалоола через геранилацетон $[(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(CH_3){=}$ $=CH(CH_2)_2COCH_3]$ путем конденсации последнего с ацетиленом с послед. селективным восстановлением образующегося дегидро-Н. Используют как компонент парфюм. композиций с цветочным запахом и пищ. ароматизаторов, а также как фиксатор запаха. $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

НЕРОЛИ́Н, см. *Нафтолы.*

НЕСЕРЕ́БРЯНАЯ ФОТОГРА́ФИЯ, см. *Репрография.*

НЕСМЕЯ́НОВА РЕА́КЦИЯ (Несмеянова диазометод), получение ароматич. металлоорг. соед. восстановлением металлич. порошком двойных солей арилдиазонийгалогенидов и галогенидов металлов:

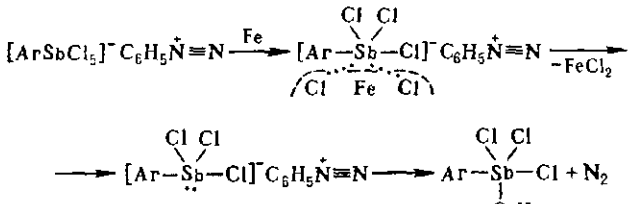
$$(ArN_2Hal)_mMHal_n + M' \rightarrow Ar_mMHal_{n-m} + M'Hal_p + mN_2$$

M – n-валентный арилируемый металл, M′ – p-валентный металл-восстановитель, Hal – Cl (реже Br), m – обычно 1 или 2.

Как правило, используют ртутьсодержащие соли диазония, реже – производные Sb, Bi, Sn, Pb, Tl, As. В качестве восстановителя применяют Cu, Zn, Bi или Fe. Скорость р-ции возрастает с увеличением электронодонорных св-в заместителя в ароматич. ядре. Р-цию проводят при охлаждении в орг. р-рителе или воде.

Осн. побочная р-ция – разложение арилдиазониевых солей с образованием ArH и продуктов галогенирования р-рителя.

Механизм Н. р. включает дегалогенирование аниона двойной соли металлом-восстановителем с послед. элиминированием N_2 и образованием связи M—C, напр.:



Модификации метода: 1) получение арилированных производных Sn, Pb или Tl разложением борофторидов диазония металлами-восстановителями; 2) разложение арилазокарбоновых к-т в присут. галогенидов Hg, Sb или As по схеме

$$ArN{=}NCOOK + MHal_n \rightarrow ArMHal_{n-1}$$

Hal = Cl, Br; n = 2, 3.

Н. р. применяют в лаб. практике. Р-ция открыта А. Н. Несмеяновым в 1929.

Лит. Методы элементоорганической химии. Ртуть, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1965; Larock R., в кн.: New applications of organometallic reagents in organic synthesis, ed. by D. Seyferth, Amst., 1976, p. 257. *Г. И. Дрозд.*

НЕСМЕЯНОВА – БОРИСОВА ПРАВИЛО, см. *Динамическая стереохимия.*

НЕССЛЕРА РЕАКТИВ, щелочной р-р $K_2[HgI_4]$. При взаимод. с NH_3 и солями аммония образует красно-коричневый осадок: $2[HgI_4]^{2-} + NH_3 + 3OH^- \rightarrow [OHg_2NH_2]I + 7I^- + 2H_2O$. Н. р. применяют для обнаружения и фотометрич. определения NH_3 при 436 нм (ε_λ $2 \cdot 10^6$) с пределом обнаружения 1,4 мкг. Мешают гуанидин и его производные, первичные и вторичные спирты. С восстановителями (первичные и вторичные спирты, альдегиды и др.) Н. р. образует металлич. ртуть, напр.: $RCHO + [HgI_4]^{2-} + 2OH^- \rightarrow RCOOH + Hg + H_2O + 4I^-$. На этой р-ции основано использование Н. р. для обнаружения спиртов и альдегидов, а также для идентификации гидроксиаминокислот в бумажной и тонкослойной хроматографии.

Для приготовления Н. р. к водному р-ру KI приливают насыщ. р-р $HgCl_2$ до образования красного осадка, затем добавляют твердый KOH и в полученный р-р вводят немного насыщ. р-ра $HgCl_2$, разбавляют водой, дают отстояться и сливают прозрачную жидкость. Применение HgI_2 вместо $HgCl_2$ увеличивает чувствительность Н. р. Реактив предложен Ю. Несслером в 1868.

Лит.: Файгль Ф., Капельный анализ органических веществ, пер. с англ., М., 1962; Практическое руководство по неорганическому анализу, пер. с англ., 3 изд., М., 1966; Государственная фармакопея СССР, 10 изд., М., 1968, с. 900.

Д. В. Иоффе.

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, см. *Нестехиометрия.*

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, отклонение количеств. соотношений между компонентами хим. сосд. от соотношений, определяемых правилами *стехиометрии.* Наиб. характерна для немолекулярных кристаллич. соед. – оксидов, халькогенидов и др. бинарных соед. металл – неметалл, тройных соед. (напр., оксидных бронз, соед. внедрения). В обычных условиях все они, как правило, нестехиометричны, стехиометрия для них представляет собой лишь предельный, частный, случай. Устойчивость кристаллич. нестехиометрич. соединений обусловлена их способностью сохранять свойственную им кристаллич. структуру в нек-ром концентрац. интервале избытка или недостатка одного из компонентов.

Самопроизвольное нарушение стехиометрии в кристаллич. соед. связано с тепло- и массообменом между кристаллами и окружающей средой. Тепловое воздействие на кристалл вызывает термич. распад сосд. и переход из одной фазы в другую различных по своей природе частиц в неэквивалентных соотношениях. В двойных сосд. отклонение от стехиометрии возникает между катионной и анионной составляющими, в тройных, кроме того, оно может возникнуть между двумя катионами, если каждый из них образует в кристалле свою собств. подрешетку, в частности в титанатах, цирконатах, алюминатах, ферритах. Н. проявляется не только в дефиците или избытке кислорода, но также в неэквивалентности между оксидами, напр. в $PbTiO_3$ – между PbO и TiO_2, в $NaAl_{11}O_{17}$ – между Na_2O и Al_2O_3. Такой вид неэквивалентности м. б. обусловлен удалением одного из оксидов, напр. PbO из $PbTiO_3$.

Обычно нестехиометрич. соед. рассматривают как твердые р-ры избыточных атомов компонентов в осн. в-ве. В таком случае Н. можно представить как способность кристаллич. соед. растворять в себе нек-рое кол-во собств. компонентов. Величины их предельной (равновесной) р-римости ограничивает область стабильного существования нестехиометрич. фазы – область гомогенности. Р-римость избыточных пропентов у разл. соед. может изменяться от тысячных долей до неск. процентов. Так, в PbO вблизи его т-ры плавления р-римость Pb не превышает 10^{-2} ат. %, кислорода – 10^{-3} ат. %, дефицит кислорода в ZrO_2 при 1473 К достигает 14 ат. %, а нестехиометрич. фаза TiO стабильна в интервале составов $TiO_{1,25} - TiO_{0,65}$.

В границах области гомогенности равновесный состав в-ва является ф-цией т-ры и давления компонентов в сосуществующей фазе. Для полупроводниковых сосд. связь между составом и указанными параметрами представляют в виде $p-T-X$-диаграмм (давление – т-ра – состав), из к-рых определяют условия синтеза кристаллов с желаемой величиной отклонения от стехиометрии. Обычно такие нестехиометрич. кристаллы получают, выдерживая их при заданных давлениях и т-ре до достижения равновесия, а затем резко их охлаждая для «закалки» желаемого уровня Н. Величина области гомогенности и ее положение на диаграмме состояния зависят от т-ры, $\Delta G^0_{обр}$ в-ва – растворителя и величины изменения энергии Гиббса растворяющегося компонента при переходе его из самостоят. фазы в р-р.

Как правило, возникновение Н. сопровождается окислит.-восстановит. процессами, хотя нередки случаи растворения в осн. в-ве нейтральных частиц. В кристаллич. соед. *d*-элементов явления Н. часто влекут за собой изменение степени окисления атомов. Так, напр., при растворении в FeO избыточного кислорода эквивалентная ему часть атомов Fe(II) переходит в состояние Fe(III). В оксидных бронзах удаление из соответствующей подрешетки части ионов щелочного или др. электроположит. металла сопровождается эквивалентным изменением степени окисления переходного металла. Избыточные частицы в кристалле м. б. распределены статистически равномерно и не взаимод. друг с другом или же объединены в ассоциаты. В двухкомпонентных нестехиометрич. сосд. в таких ассоциатах обычно насчитывается от неск. частиц до неск. десятков.

Область гомогенности может включать или не включать стехиометрич. состав. Обычно нестехиометрич. фазы, область гомогенности к-рых включает в себя стехиометрич. состав, относят к дальтонидам, а не включающие его – к бертоллидам. Впервые такое разделение нестехиометрич. фаз ввел Н. С. Курнаков, имея в виду прежде всего то обстоятельство, что в пределах области гомогенности св-ва дальтонидов при изменении состава меняются не монотонно, а проходят через экстремальные значения, к-рым на *диаграммах состояния* отвечают особые (сингулярные) точки. Курнаков назвал их дальтоновскими, поскольку состав соед. в этих точках удовлетворяет требованиям *кратных отношений закона,* впервые сформулированного Дж. Дальтоном. В отличие от дальтонидов св-ва бертоллидов, названные так в честь К. Бертолле, в пределах области гомогенности изменяются монотонно, а если и проходят через минимумы или максимумы (обычно слабовыраженные), то соответствующие им составы не подчиняются правилам стехиометрии и сингулярные точки на них отсутствуют. Однако экстремальные значения нек-рых св-в дальтонидов также не соответствуют стехиометрич. составу. В частности, положение минимума электрич. проводимости мн. нестехиометрич. оксидов и халькогенидов, отвечающего обычно изменению природы носителей зарядов, как правило, оказывается сдвинутым по отношению к стехиометрич. составу. Чаще всего такой сдвиг обусловлен тем, что носителями св-ва оказываются не сами избыточные против стехиометрии частицы, а продукты их взаимод. с кристаллом – дефекты.

Явления Н. всегда сопровождаются нарушением периодичности кристаллич. решетки и возникновением дефектов, с к-рыми связаны важнейшие св-ва нестехиометрич. кристаллов – электрофиз., оптич., магн., прочностные и др. Очень часто, напр., такие дефекты являются центрами окраски, что приводит к окрашиванию кристаллов, причем интенсивность окраски является ф-цией величины отклонения от стехиометрии. Так, при нарушении стехиометрии в сторону избытка металла кристаллы BaO из бесцветных превращаются в голубые, NaCl – в желтые, KCl – в фиолетовые. Натриевольфрамовая бронза по мере удаления из нее Na меняет свой цвет от золотисто-желтого ($NaWO_3$) до темного сине-зеленого ($Na_{0,3}WO_3$), проходя при этом через красный и фиолетовый цвета.

Св-ва нестехиометрич. кристаллов, обусловленные их дефектностью, используют в разл. областях науки и техники. Так, эмиссионные св-ва оксидных катодов формируют нарушением стехиометрии оксидов в сторону избытка металла, фоточувствит. мишени нек-рых видиконов представляют

собой заселенные дефектами нестехиометрич. фазы оксидов или халькогенидов и т. д. Напр., мишень плюмбикона (видикон, используемый в цветном телевидении) представляет собой поликристаллич. оксидносвинцовый слой с определенным градиентом концентрации избыточных компонентов.

В ряде случаев возникновение дефектов стимулируют введением в кристалл посторонних примесей (активаторов). В таких случаях формирование св-в кристалла является результатом взаимод. дефектов, обусловленных как Н., так и посторонними примесями. Т. обр., в частности, формируют фоточувствит. мишени видиконов на основе халькогенидов Cd (хальникоиы), получают нек-рые кристаллофосфóры. С Н. и вызванной ею дефектностью кристалла связаны явления переноса, в частности электрич. проводимость. К нестехиометрич. соед. относятся сверхпроводники.

Лит.: Проблемы нестехиометрии, М., 1975; Кофстад П., Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов, пер. с англ., М., 1975; Ковтуненко П. В., Хариф Я. Л., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 3, с. 448–80; Nonstoichiometric oxides, ed. by O. T. Sørensen, N. Y.–[a. o.], 1981. *П. В. Ковтуненко.*

НЕТКА́НЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ, полотна и изделия, изготовляемые из волокон, нитей или (и) др. видов материалов (текстильных и сочетаний их с нетекстильными, напр. пленками) без применения прядения и ткачества. По сравнению с традиц. способами произ-ва в текстильной пром-сти – ткачеством и прядением – произ-во Н. м. отличается простотой технологии (в т. ч. сокращением числа технол. стадий), повышением производительности оборудования и, следовательно, меньшими капитальными и трудовыми затратами, разнообразием ассортимента полотен, возможностями рацион. использования разл. сырья, более низкой себестоимостью продукции, возможностью макс. автоматизации произ-ва, т. е. создания поточных линий и фабрик-автоматов, а сами Н. м. имеют хорошие эксплуатац. св-ва. Поэтому Н. м. стали одним из осн. видов совр. текстильной продукции, хотя крупное пром. произ-во их появилось лишь в 40-х гг. 20 в. Мировое произ-во Н. м. ок. 16 млрд. м^2 (1985), причем на долю США приходится 59% всех производимых в капиталистич. странах Н. м., на долю стран Зап. Европы – 32%, Японии – 9%.

Различают Н. м. типа тканей (холстопрошивные, нитепрошивные, тканепрошивные, иглопробивные, клееные, комбинированные) и ватины (холстопрошивные, иглопробивные, клееные), а также бытового и техн. назначения.

Св-ва Н. м. зависят от их структуры и способа произ-ва, природы сырья. Н. м. вырабатывают из натур. (хлопковых, льняных, шерстяных) и хим. (напр., вискозных, полиэфирных, полиамидных, полиакрилонитрильных, полипропиленовых) волокон, а также вторичного волокнистого сырья (волокна, регенерированные из лоскута и тряпья) и коротковолокнистых отходов хим. и др. отраслей пром-сти.

Осн. технол. операции получения Н. м.: 1) подготовка сырья (рыхление, очистка от примесей и смешивание волокон, перемотка пряжи и нитей, приготовление связующих, р-ров химикатов, напр. отвердителей, агентов набухания волокон, ПАВ, и т. д.); 2) формирование волокнистой основы (напр., холста, системы нитей); 3) скрепление волокнистой основы в единую систему (получение Н. м.); 4) отделка Н. м.

Получение волокнистой основы. Волокнистый холст – слой текстильных волокон (поверхностная плотн. 10–1000 г/м^2 и более) – чаще всего получают мех. способом: на чесальной машине из волокон длиной 45–150 мм формируют прочес, или ватку (непрерывный тонкий слой волокон с поверхностной плотн. ок. 20 г/м^2), к-рый с помощью спец. приспособления укладывается «друг на друга» под разными углами, в результате чего в холсте получают продольную или продольно-поперечную ориентацию волокон.

При аэродинамич. способе расчесанные волокна увлекаются потоком воздуха и переносятся по каналу (диффузору) на сетчатый барабан или транспортер, где укладываются с образованием холста бесслойной структуры (неориентированное расположение волокон). Гидравлич. (мокрым) способом холст формируют из водной суспензии коротких непрядомых волокон на сетке бумагоделательной машины. Электростатич. способом холст получают, укладывая заряженные волокна равномерным слоем на транспортере, имеющем заряд противоположного знака. Волокнообразующим способом холст получают укладкой на сетчатой пов-сти транспортера непрерывных волокон (нитей) непосредственно после их формования из расплава или р-ра полимера.

Волокнистую основу из нитей (система нитей) формируют укладкой неск. слоев пряжи или готовых хим. нитей упорядоченно, напр. в виде сетки, или хаотически.

Получение и применение Н. м. Волокнистую основу скрепляют физ.-мех., физ.-хим. или комбинированными способами.

Физ.-хим. способы скрепления волокнистой основы в произ-ве Н. м. самые распространенные; их применяют для получения клееных Н. м. Волокна (нити) в холсте скрепляются в единую систему связующим вследствие адгезионного (аутогезионного) взаимод. на границе контакта связующее – волокно (нить). В качестве связующих используют эластомеры, термопластичные и термореактивные полимеры в виде дисперсий, р-ров, аэрозолей, порошков, легкоплавких и бикомпонентных волокон. Иногда связующее не используют; в этом случае основу Н. м. подвергают спец. обработке (тепловой, хим. реагентами, газами), приводящей к снижению т-ры текучести полимера, из к-рого изготовлены волокна (нити) волокнистой основы, или к появлению «липкости» на их пов-сти в результате набухания, пластификации и др., способствующей скреплению волокон в местах их контакта.

Различают неск. осн. способов получения клееных Н. м. Широко распространен метод пропитки холста жидкими связующими (дисперсиями и р-рами бутадиен-акрилонитрильного каучука, полистирола, поливинилацетата, поливинилового спирта, акриловых сополимеров или др.). Методы пропитки разнообразны: холст погружают в ванну со связующим; пена связующего подается в зазор двух валов, через к-рый непрерывно проходит холст; связующее распыляется на пов-сть холста спец. устройствами; наносится печатанием с помощью гравированных валов, шаблонов (аналогично нанесению рисунка на ткань). После пропитки полотно подвергают сушке и термообработке горячим воздухом или ИК излучением в спец. камерах или на каландрах.

Бумагоделательным способом Н. м. получают из коротких текстильных волокон (2–12 мм), к к-рым иногда добавляют древесную целлюлозу, на обычном бумагоделательном оборудовании (см. *Бумага*) и из волокон повышенной длины (40 мм и более) на бумагоделательных машинах с наклонной сеткой. Связующие – синтетич. латексы, легкоплавкие волокна (обычно поливинилхлоридные), фибриды (см. *Бумага синтетическая*) и бикомпонентные волокна – вводят в полотно до или после его отливки на бумагоделательной машине. Затем полотно сушат и подвергают термообработке, как в предыдущем способе пропитки. Получаемые Н. м. бумагоподобны; применение более длинных волокон улучшает их текстильные св-ва. Этим способом получают (при высокой производительности – до 300 м/мин) Н. м. одноразового пользования, напр. скатерти, пеленки, постельное белье, салфетки.

Более прогрессивным, чем пропитка, является способ термоскрепления, т. к. исключается применение жидких связующих, не требуется очистка сточных вод и т. д. При этом можно получить Н. м. разл. структур и св-в. Холст формируют из т. наз. базовых волокон – полиамидных, вискозных, полиэфирных или их смесей с легкоплавкими (полипропиленовыми, поливинилхлоридными) и бикомпонентными волокнами. На холст или отдельные слои прочеса наносят спец. устройствами порошки смол (феноло- или меламино-формальдегидных) и (или) пластификаторы либо только р-ритель для набухания поверхностного слоя волокон. После этого холст поступает в термокамеру, а затем на каландр, на к-ром в результате прессования происходит склеивание.

Разновидность способа – локальный нагрев холста иглами или ребрами вала, когда образуются зоны сплавления (сварки), скрепляющие холст (порошкообразное связующее не используется). Сварку можно осуществлять также токами высокой частоты, ультразвуком, лучом лазера. Этим способом получают более объемные материалы, чем рассмотренным выше.

Фильерный способ произ-ва Н.м. из р-ров и расплавов полимеров развивается ускоренными темпами (на его долю приходится уже 30% произ-ва Н.м. от их общего объема). Этот способ совмещает произ-во хим. волокон и Н.м. Волокна (нити) в холсте, сформированном на сетке приемного, движущегося транспортера (после выхода волокон из фильер), склеиваются друг с другом в местах пересечения аутогезионно, если они не потеряли своей «липкости», в противном случае их скрепляют провязыванием, иглопрокалыванием или любым физ.-хим. способом. Фильерным способом можно формировать холст из волокон любой длины, даже практически бесконечной. Увеличение длины волокон резко повышает коэф. использования их прочности в Н.м., что позволяет снизить требования к св-вам связующего или уменьшить его содержание в материале, в результате чего увеличивается пористость материала. Фильерные установки можно использовать для формирования с большой скоростью не только полотен, но и изделий сложной конфигурации.

Наиб. перспективны клееные Н.м., вырабатываемые по новой технологии из пленок (полиэтиленовой, полипропиленовой, полиамидной), исключающей получение волокон. Сущность способа заключается в том, что полимерную пленку расщепляют на фибриллы (на иглопробивной машине или спец. фибрилляторами) и затем скрепляют.

Клееные Н.м. используют как тепло- и звукоизоляционные, фильтровальные, тарные и обтирочные полотна, как основу под полимерные покрытия (искусств. кожа, линолеум, клеенка) и абразивные материалы, как прокладочные материалы для одежды, полотна для полиграфии, материалы для армирования пластмасс.

Физ.-мех. способы – провязывание, иглопрокалывание, свойлачивание.

Вязально-прошивные нетканые полотна изготовляют на спец. машинах путем провязывания нитями или пучками волокон волокнистых холстов (холстопрошивные Н.м.), системы нитей (нитепрошивные Н.м.), а также их комбинацией с др. материалами (каркаснопрошивные Н.м.), напр. с тканями (тканепрошивные), пленками (пленкопрошивные). На всех машинах для выработки вязально-прошивных Н.м. осуществляется процесс петлеобразования, как при произ-ве трикотажа за исключением того, что на каждую иглу прокладывается отдельная нить. Все иглы машины перемещаются одновременно, прокалывают волокнистую основу и возвращаются в исходное положение, протаскивая через нее провязывающую нить. Для провязывания используют пряжу из хлопка, капроновые, лавсановые, хлориновые и др. комплексные нити.

Наиб. экономичен холстопрошивной способ, причем нитепрошивные Н.м. близки по св-вам тканям и трикотажу. Ассортимент полотен, изготовляемых по этой технологии, необычайно широк: заменители тканей для одежды, махровые полотенца, искусств. мех, декоративные полотна и т.п.; в технике – теплозвукоизоляц. материалы, прокладки, основа для синтетич. покрытий и др.

Иглопробивные Н.м. изготовляют на иглопробивных машинах. Скрепление волокон в холсте осуществляется в результате их мех. перепутывания при многократном прокалывании холста иглами с зазубринами. Особенности иглопробивных машин, конструкция игл, глубина и плотность иглопрокалывания оказывают решающее влияние на структуру Н.м. и, следовательно, на их характеристики. Для улучшения св-в иглопробивные Н.м. подвергают спец. обработке (пропитке латексами, термообработке полотен, содержащих высокоусадочные или легкоплавкие волокна) или перед иглопрокалыванием холст дублируют с армирующим материалом (напр., с тканью, пленкой).

Модификация способа – перепутывание волокон холста тонкими струями воды или газа, выбрасываемых под большим давлением из сопел.

Этим способом вырабатывают, напр., фильтровальные полотна для разл. сред, теплозвукоизоляц. и техн. сукна, одеяла, напольные покрытия, геотекстильные материалы, обладающие высокими проницаемостью (как песок) и прочностью (используют их как дренажно-фильтрующий материал при стр-ве дорог, дамб, мостов, зданий и др.).

Валяльно-войлочным способом получают Н.м. из чистошерстяных волокон или смеси их с химическими (до 40%) путем мех. воздействий на волокнистый слой во влажной среде при повышенной т-ре. Шерстяные волокна в этих условиях свойлачиваются (перемещаются, переплетаются, уплотняются), образуя войлок. Полученный полуфабрикат подвергают валке на разл. машинах для дальнейшего уплотнения, усадки и придания ему заданной формы и размеров. Затем валяное полотно или изделие направляют на мокрую отделку, сушку и сухую отделку. Этим способом получают войлоки, валяные и фетровые изделия (обувь, головные уборы).

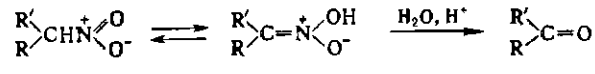
Комбинир. способы получения Н.м., включающие неск. методов скрепления волокнистой основы, применяют для получения Н.м. повышенного качества (напр., большей формоустойчивости, повышенной прочности, с лучшими деформационными св-вами). Так, электрофлокированные Н.м. изготовляют ориентированным нанесением в электрич. поле высокого напряжения относительно коротких волокон (длина 0,3–10 мм) на основу (напр., на текстильную ткань или пленку), предварительно покрытую клеем. Окончательное закрепление волокон в клеевом слое проводят в сушильной камере. Этим способом изготовляют Н.м., имитирующие натуральную замшу, мех, упаковочные материалы и др.

В зависимости от назначения Н.м. выпускают в неотбеленном (суровом) виде или подвергают отделке (напр., отбеливание, крашение, стрижка ворса).

Лит.: Бершев Е. Н., Курицина В. В., Куриленко А. И., Смирнов Г. П., Технология производства нетканых материалов, М., 1982; Озеров Б. В., Гусев В. Е., Проектирование производства нетканых материалов, М., 1984.

В. М. Горчакова.

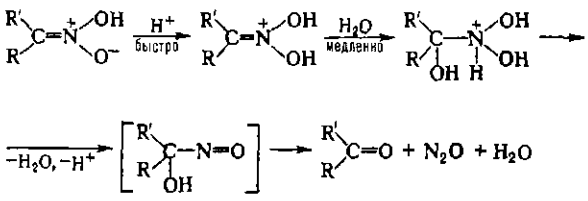
НЕФА РЕАКЦИЯ, получение карбонильных соед. путем катализируемого к-тами гидролиза *аци*-форм нитросоединений (нитроновых к-т):



В Н.р. вступают первичные и вторичные алифатич. и алициклич. нитросоединения, в т.ч. содержащие разл. функц. группы (напр., OH, C=O, COOAlk, CN), а также эфиры нитроновых к-т. Р-цию обычно осуществляют превращением нитросоед. в соль нитроновой к-ты действием водных или спиртовых р-ров оснований [NaOH, $NaOCH_3$, $(CH_3)_2NH$] и добавлением полученного р-ра соли к р-ру минер. к-ты (обычно H_2SO_4 или HCl). Макс. выход карбонильных соед. (80–85%) достигается при т-ре от 0 до – 20 °C (при использовании в качестве основания метилата Na на силикагеле – при 20–80 °C) и при pH 0,1–1; при более высоких значениях pH (3–5) происходит изомеризация нитроновой к-ты в исходное нитросоединение, при более низких (напр., если р-цию проводить в 85%-ной H_2SO_4) – образование гидроксамовых и карбоновых к-т, а также оксимов, являющихся обычно побочными продуктами Н.р. Факторы, стабилизирующие анионы нитроновых к-т (электроноакцепторные заместители, внутримол. водородная связь), а также разветвление у β-углеродного атома снижают выход карбонильных соединений.

Н.р. протекает путем нуклеоф. присоединения воды к протонированной нитроновой к-те и разложения продукта

присоединения, возможно, через промежут. образование α-гидроксинитрозосоединения:



Модификация Н.р.–получение карбонильных соед. окислением нитроновых к-т [окислители–$KMnO_4$, $NaNO_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и O_3] или их восстановлением (восстановители $TiCl_3$, VCl_2 и $CrCl_2$). Последняя р-ция осуществляется через имины (они, вероятно, образуются из оксимов), к-рые гидролизуются до альдегидов или кетонов.

Н.р. применяют для синтеза альдегидов и кетонов, содержащих разл. функц. группы, гл. обр. в химии углеводов и простагландинов.

Р-ция открыта М. И. Коноваловым в 1892 и независимо от него Дж. Нефом в 1894.

Лит. Нильсен А. П., в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., т. 1, М., 1972, с. 260–370; Химия алифатических и алициклических нитросоединений, М., 1974; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 434–35; Breuer E., в кн. The chemistry of amino-, nitroso- and nitrocompounds and their derivatives, ed. by S. Patai, suppl. F, pt 1, Chichester, 1982, p. 459–564.

Д. В. Иоффе

НЕФЕЛИ́Н (от греч. nephélē–облако, т.к. при погружении в неорг. к-ты мутнеет), минерал из группы каркасных силикатов. Хим. ф-ла $KNa_3(AlSiO_4)_4$. Обычно в нем присутствуют Ca, избыточное кол-во Si, изоморфные примеси Fe(III) (до 4,6%), Mg, Ti ($\sim 10^{-1}$%), Li, Rb, Be, Ga ($\sim 10^{-2}$%).

Н. имеет кристаллич. структуру типа тридимита (модификации SiO_2): искаженные шестичленные кольца из связанных вершинами тетраэдров SiO_4 и AlO_4 представляют собой каркас, в пустотах к-рого располагаются ионы щелочных металлов. Н. кристаллизуется в гексагон. сингонии. Образует зернистые или массивные агрегаты, реже–отдельные кристаллы. Цвет серый, зеленый разных оттенков, буровато-красный; встречается бесцв. Н. Спайности нет. Твердость по минералогич. шкале 5,5–6, плотн. 2550–2665 кг/м^3.

Н.–характерный минерал большинства щелочных горных пород. Кристаллизуется из расплавов, бедных SiO_2, образуется при щелочном метасоматозе, встречается в метаморфич. породах. На пов-сти Земли Н. легко разрушается и выщелачивается. Извлекается из апатитовых руд как побочный продукт. Применяется для получения глинозема (Al_2O_3) с попутным произ-вом соды, поташа, силикагеля, белитовых шламов (сырья для высококачеств. цементов), ультрамарина. Месторождения в СССР: на Кольском полуострове, в Туве, Кузнецком Алатау и др.

С. Д. Мишеев

НЕФЕЛОМЕ́ТРИЯ И ТУРБИДИМЕ́ТРИЯ (от греч. nephélē–облако, лат. turbidus–мутный и греч. metréō–измеряю), методы количеств. хим. анализа, основанные на измерении интенсивности света, соотв. рассеянного исследуемой дисперсной системой (суспензия или аэрозоль) и прошедшего через нее.

В случае взвеси при достаточном разбавлении интенсивность $I_н$ света, рассеянного в направлении, перпендикулярном лучу падающего света, определяется по закону Рэлея:

$$I_н = (KI_0/\lambda^4)\sum_{i=1}^{n} N_i V_i^2,$$

где K–коэф. пропорциональности, I_0–интенсивность падающего света с длиной волны λ, N_i–число частиц объемом V_i в единице объема взвеси, n–число групп, объединяющих частицы одинакового размера. При заданном распределении частиц по размерам интенсивность $I_н$ пропорциональна концентрации C исследуемого в-ва (дисперсной фазы).

Интенсивность $I_т$, прошедшего через взвесь света, определяется выражением: $\lg(I_0/I_т) = K'Cbd^3/(d^4 + \alpha\lambda^4)$, где b–толщина слоя взвеси, d–средний диаметр диспергированных частиц, K' и α–константы, зависящие от природы взвеси и распределения ее частиц по размерам. Если значения d, λ, K' и α постоянны, то $\lg(I_0/I_т) = K''bC$, где K''–коэф. пропорциональности, иногда наз. молярным коэф. мутности среды (если C выражено в моль/л, а b–в см).

Концентрацию определяемого в-ва в Н. и т. находят по градуировочным графикам в координатах соотв. $I_н - C$ и $\lg(I_0/I_т) - C$ или визуально сравнением исследуемой взвеси с серией взвесей с известными концентрациями определяемого в-ва. Ниж. границы определяемых содержаний в нефелометрии достигают 10^{-4}%; в турбидиметрии они неск. выше; погрешности 5–10%.

Применяется также нефелометрич. и турбидиметрич. титрование, при к-рых исследуемый р-р титруют р-ром осадителя; точку эквивалентности устанавливают по излому на кривых титрования, т.е. зависимостях $I_н$ или $\lg(I_0/I_т)$ соотв. от объема р-ра осадителя.

Интенсивность рассеянного света измеряют нефелометрами, в к-рых монохроматич. излучение от источника пропускают через кювету с образцом. Детектором служит соединенный с измерит. прибором фотоумножитель, к-рый можно размещать под разными углами к направлению падающего света. Чтобы внутр. отражение света было минимальным, стенки прибора и не пропускающие свет пов-сти обычно окрашивают в черный цвет. Для измерения используют также фотоэлектроколориметры со спец. приставками. Для турбидиметрич. измерений можно использовать практически любой фотоэлектроколориметр или спектрофотометр (см. *Фотометрический анализ*, *Спектрофотометрия*). Для достижения макс. чувствительности необходимо, чтобы излучение данной длины волны не поглощалось к.-л. окрашенным в-вом, присутствующим в жидкой фазе.

Н. и т. применяют, напр., для определения SO_4^{2-} в виде взвеси $BaSO_4$, Cl^- в виде взвеси AgCl, S^{2-} в виде взвеси CuS с ниж. границами определяемых содержаний ~ 0,1 мкг/мл. Для стандартизации условий анализа в экспериментах необходимо строго контролировать т-ру, объем взвеси концентрации реагентов, скорость перемешивания, время проведения измерений. Осаждение должно протекать быстро, а осаждающиеся частицы должны иметь малые размеры и низкую р-римость. Для предотвращения коагуляции крупных частиц в р-р часто добавляют стабилизатор, напр. желатин, глицерин.

Нефелометрию используют для изучения взаимод. р-римого антигена с антителом (преципитация). При этом смешивают настолько разбавленные р-ры антигена и антитела, чтобы образовавшиеся иммунные комплексы антиген–антитело оставались во взвешенном состоянии. О кол-ве комплексов судят по интенсивности рассеянного света с длиной волны 450 нм.

Кроме того, нефелометрия позволяет исследовать дисперсные системы–производств. р-ры, речную воду, нефтяные фракции, а также аэрозоли. В последнем случае исследуемое в-во непрерывно пропускают через кювету. Градуир. кривые строят при помощи аэрозолей с известными физ. св-вами и размерами частиц. Измеряя интенсивность рассеянного света под разными углами и при разных концентрациях взвеси, можно определить размеры и форму дисперсных частиц.

Высокомол. соед. в р-рителе с отличающимся показателем преломления также рассеивает падающее излучение, что дает возможность определять его мол. массу. Ур-ние, описывающее рассеяние света макромолекулами, можно записать в виде $R_\theta = kMC$, где M–мол. масса, $R_\theta = I_0 r^2 \times [I_0(1+\cos^2\theta)]^{-1}$; $k = 2\pi^2 n_0^2 (dn/dC)^2 / N_A \lambda^4$, I_θ–интенсивность рассеянного света под углом θ к направлению распространения света, N_A–число Авогадро, n и n_0–показатели преломления р-ра и р-рителя соотв., C–концентрация высокомол. соед. в р-ре, r–расстояние от рассеивающих частиц. Для определения мол. массы рассеяние света изучают при разл. значениях C и θ. Обычно получают прямую в координатах $(kC/R_\theta) - C$, точка пересечения к-рой с осью ординат ($C = 0$) дает значение $1/M$. Если результаты определений

зависят от θ, измерения часто проводят с использованием вертикально поляризованного света и строят для разл. значений C графики зависимости kC/R_θ от $(\sin^2\theta)/2$, по точкам пересечения к-рых с осью ординат $(\sin^2\theta = 0)$ устанавливают среднее значение мол. массы.

Лит.: Ляликов Ю.С., Физико-химические методы анализа, 5 изд., М., 1974; Пиккеринг У.Ф., Современная аналитическая химия, пер. с англ., М., 1977.

НЕФТЕПЕРЕРАБО́ТКА, крупнотоннажное произ-во, основанное на превращениях *нефти,* ее фракций и нефтяных газов в товарные *нефтепродукты* и сырье для *нефтехимии, основного органического синтеза* и *микробиологического синтеза.* Это произ-во представляет собой совокупность осуществляемых на нефтеперераб. заводах (НПЗ) физ. и хим.-технол. процессов и операций, включающую подготовку сырья, его первичную и вторичную переработку.

Перед переработкой нефть подвергают спец. подготовке сначала на нефтепромыслах, а затем непосредственно на НПЗ, где ее освобождают от пластовой воды, минер. солей и мех. примесей (см. *Обезвоживание и обессоливание нефти*) и стабилизируют, отгоняя гл. обр. пропан-бутановую, а иногда частично и пентановую углеводородные фракции. Первичная переработка нефти заключается в разделении ее на фракции, различающиеся пределами выкипания, с помощью первичной (в основном) или вторичной атм. и вакуумной перегонки (см. *Дистилляция нефти*). Такая переработка позволяет выделять из нефти только изначально присутствующие в ней в-ва. Ассортимент, выход и качество вырабатываемых продуктов полностью определяются хим. составом сырья.

Для увеличения выхода т. наз. светлых нефтепродуктов (фракций, выкипающих до 350 °С, – бензинов, керосинов, газотурбинных, дизельных и реактивных топлив) и улучшения качества фракций и продуктов, полученных при перегонке, широко используется вторичная переработка нефти. Последняя включает: процессы деструктивной переработки тяжелого и остаточного сырья (см., напр., *Висбрекинг, Гидрокрекинг, Деасфальтизация, Деметаллизация, Каталитический крекинг, Коксование, Термический крекинг*); процессы, обеспечивающие повышение качества осн. типов нефтепродуктов – топлив и масел (см. *Гидроочистка, Гидрообессеривание, Каталитический риформинг* и др.); процессы переработки нефтяных газов (*Газы нефтяные попутные, Газы нефтепереработки*), произ-в масел, парафинов, присадок, битумов и иных спец. типов нефтепродуктов, а также нефтехим. и хим. сырья (см., напр., *Ароматизация, Газификация нефтяных остатков, Гидродеалкилирование, Депарафинизация, Пиролиз*).

Историческая справка. Переработка нефти с целью ее очистки для уменьшения неприятного запаха при использовании в лечебных целях была известна еще в начале нашей эры. Описания разл. способов перегонки нефти приведены в средневековых иностр. и рус. лечебниках. Впервые Н. в пром. масштабе была осуществлена в России на заводе, построенном на р. Ухте (1745). В 18–19 вв. в России и др. странах действовали отдельные примитивные НПЗ, на к-рых получали преим. осветит. керосин и смазочные масла. Большой вклад в развитие Н. внесли рус. ученые и инженеры. Д. И. Менделеев, детально изучив технол. и экономич. проблемы Н., предложил строить нефтеперегонные заводы в местах концентрированного потребления нефтепродуктов. А. А. Летний создал основы крекинга и пиролиза нефти; под его руководством запроектирован и построен ряд НПЗ. К. В. Харичков предложил способ переработки высокопарафинистых мазутов для послед. использования их в качестве котельного топлива; Л. Г. Гурвич разработал основы очистки нефтепродуктов. В. Г. Шухов изобрел форсунку для сжигания жидкого топлива, что позволило применять не находивший квалифицированных источников потребления мазут как топливо для паровых котлов; кроме того, совместно с С. П. Гавриловым он запатентовал трубчатую нефтеперегонную установку непрерывного действия, техн. принципы к-рой используются в работе совр. установок первичной переработки нефти.

Дальнейшее развитие Н. получила в 20 в. в связи с появлением автомобильного и авиац. транспорта. Особенно быстрыми темпами происходил рост Н. после 2-й мировой войны: производств. мощности, напр., капиталистич. стран с 1947 по 1988 возросли с 416 до 2706 млн. т/год.

Направления и схемы. Основные совр. тенденции Н.: укрупнение единичных мощностей технол. установок; комбинирование процессов и снижение их энергоемкости благодаря повышению активности и селективности катализаторов, утилизации отходящей тепловой энергии, оптимизации теплообмена и коэф. избытка воздуха, подаваемого в технол. печи, и т.д.; углубление переработки нефти (см. ниже); улучшение качества товарных нефтепродуктов при ухудшении качества перерабатываемых нефтей; широкое внедрение автоматизации и компьютеризации и др.

К числу гл. факторов, определяющих выбор схемы Н., относятся выход светлых нефтепродуктов и содержание в нефти S. Переработка сернистых и высокосернистых нефтей, содержащих S соотв. 0,5–2,5% и более 2,5% по массе, требует включения в состав НПЗ установок гидроочистки и гидрообессеривания нефтепродуктов.

По назначению НПЗ делятся на предприятия топливного и топливно-масляного профилей, а также топливно-масляного профиля с выпуском нефтехим. продукции (последние в СССР ранее наз. нефтехим. комбинатами; за рубежом именуются «НПЗ хим. профиля»). Наиб. важная характеристика НПЗ – глубина переработки нефти, к-рая определяется выходом (в расчете на нефть, % по массе) всех светлых нефтепродуктов или только моторных топлив либо, наоборот, выходом остаточного котельного топлива – мазута. Увеличение глубины переработки нефти, т.е. фактически уменьшение выхода мазута по сравнению с его естеств. содержанием в сырье, м.б. достигнуто с помощью разл. деструктивных процессов. Их уд. вес (отношение суммарной мощности установок к мощности установок первичной переработки нефти) определяет возможности НПЗ и нефтеперераб. пром-сти в целом по обеспечению определенной глубины переработки.

НПЗ топливного профиля с неглубокой переработкой нефти. Характерны для районов с высоким потреблением мазута. На этих предприятиях осуществляются технол. процессы: подготовка нефти к переработке; ее атм. перегонка, при к-рой получают бензины, керосины, дизельные топлива и мазут; облагораживание топлив – каталитич. риформинг и изомеризация бензинов (для получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив), гидроочистка керосинов и дизельных топлив, гидрообессеривание мазута (для получения товарных топлив с низким содержанием S). Выход последнего на таких НПЗ может достигать 50% по массе и более; при необходимости часть мазута м.б. направлена на вакуумную перегонку с целью получения остаточных битумов или сырья для произ-ва окисленных битумов.

НПЗ топливного профиля с глубокой переработкой нефти. Предназначены для регионов с низким уровнем потребления мазута. Реализуемые технол. процессы: подготовка нефти к переработке, ее атм. и вакуумная перегонка; деструктивная переработка (каталитич. крекинг и гидрокрекинг) тяжелого и остаточного сырья и облагораживание нефтепродуктов (каталитич. риформинг, гидроочистка и др.). Существует большое число деструктивных процессов переработки нефтяных остатков (мазут, гудрон) в светлые нефтепродукты с целью увеличения в них соотношения водород/углерод по сравнению с исходным сырьем. Они подразделяются на процессы, обеспечивающие снижение содержания углерода (термич. и каталитич. крекинг, коксование, деасфальтизация); процессы, приводящие к возрастанию содержания водорода (разновидности гидрокрекинга). Последние характеризуются повышенными выходом и качеством нефтепродуктов, однако требуют значительно более высоких капиталовложений и эксплуатац. расходов,

обусловленных необходимостью проведения процессов при высоких давлениях (15–25 МПа) в атмосфере водорода. Технол. схема переработки остатков может включать один целевой процесс либо комбинацию процессов (напр., гидрообессеривание мазута – каталитич. крекинг). Выбор схемы определяется техн. и экономич. особенностями функционирования НПЗ. Известны предприятия, на к-рых достигается практически полное превращение нефти в светлые нефтепродукты.

НПЗ топливно-масляного профиля. На этих предприятиях осуществляются процессы: подготовка к переработке нефти и ее атм. перегонка; вакуумная перегонка мазута, при к-рой получают неск. вакуумных дистиллятов и гудрон. Дистилляты проходят последовательно *селективную очистку*, депарафинизацию и гидродоочистку либо доочистку H_2SO_4 (см. *Сернокислотная очистка*) или с помощью отбеливающих глин (см. *Адсорбционная очистка, Контактная очистка, Перколяционная очистка*). Гудроны подвергают деасфальтизации, причем образующийся деасфальтизат обрабатывают по той же схеме, что и дистиллятные фракции, а остаток (т. наз. концентрат) используют для произ-ва битумов или в качестве сырья для газификации. После доочистки дистиллятные и остаточный компоненты направляют на компаундирование (смешение). Изменяя соотношения компонентов и вводя разл. присадки, получают товарные смазочные масла.

НПЗ топливно-масляного профиля с выпуском нефтехимической продукции. На этих предприятиях в отличие от рассмотренных выше реализованы процессы пиролиза и каталитич. риформинга, обеспечивающие выработку осн. видов нефтехим. сырья (низших олефинов и ароматич. углеводородов), а также более или менее длинная цепочка процессов получения разл. нефтехим. продуктов (спиртов, смесей олефинов и др.). Доля нефти, расходуемой в мире на произ-во продукции нефтехимии, в среднем составляет 6%, достигая в Японии 9–11%.

Потенциал, темпы и перспективы развития. По объему Н. и вышуску осн. видов нефтепродуктов Советский Союз занимает второе место в мире, превосходя Великобританию, Италию, Францию и Германию вместе взятые, а по средней мощности НПЗ намного опережает все развитые капиталистич. страны. Практически все регионы СССР располагают пром. потенциалом по Н. и произ-ву нефтехим. продукции. Кроме традиц. центров Н., размещенных в Волжско-Уральском и Центральном районах и в Закавказье, особенно бурное развитие в последние годы нефтепереераб. пром-сть получила в районах Западной и Восточной Сибири.

Наращивание пром. потенциала Н. в СССР особенно высокими темпами происходило в 1965–85, когда объем выработки нефтепродуктов увеличился более чем в 2 раза. В этот период преим. интенсивно наращивались мощности по первичной (прямой) перегонке нефти. Начиная с 11-й пятилетки отрасль перешла на качественно новый путь развития – повышение эффективности использования нефти на основе углубления ее переработки. Опережающими темпами растет выпуск сырья для нефтехим., хим. и микробиол. отраслей пром-сти. Наряду с углублением переработки нефти др. важной задачей Н. в СССР является улучшение качества гл. нефтепродуктов – моторных топлив и масел для удовлетворения возрастающих требований к охране природы, а также со стороны транспорта. В указанное 20-летие уд. вес высокооктановых бензинов в общем объеме произ-ва автомобильных бензинов удалось повысить с 3,1 до 79,1%, дизельного малосернистого топлива – с 50 до почти 100%, высокоиндексных моторных смазочных масел – с 2,25 до 87,3%.

За рубежом первое место по мощности установок Н. занимают США; крупными мировыми центрами Н. являются также страны Западной Европы и Япония. Быстрыми темпами развивается Н. в нефтедобывающих странах: Саудовской Аравии, Мексике и др. В связи с высоким спросом на мазут для западноевропейских стран и Японии вплоть до 1973 были характерны неглубокая переработка нефти с вышуском св. 40% мазута и соотв. незначит. мощности установок для деструктивных процессов. Вызванное нефтяным кризисом 70-х гг. резкое повышение цен на сырье привело к существ. сокращению потребления нефти и особенно мазута, к-рый стали заменять альтернативными источниками энергии (прир. газом, углем и др.). Поэтому возросла необходимость углубления переработки нефти, причем для стран Западной Европы и Японии наиб. актуальна деструктивная переработка тяжелых дистиллятных фракций (первый этап углубления). Для США, где и до 1973 глубина переработки нефти достигала 78%, прежде всего важна деструктивная переработка нефтяных остатков (второй этап углубления), что требует более совершенной технологии и значительно удорожает произ-во. В настоящее время за рубежом широко осуществляется стр-во установок каталитич. крекинга, гидрокрекинга и висбрекинга, блоков переработки нефтяных остатков, технол. схемы к-рых включают комбинации процессов гидрообессеривания и каталитич. крекинга или коксования, термич. крекинга и гидрокрекинга и т.д.

Проблема углубления переработки нефти в СССР и ведущих капиталистич. странах решается в условиях сокращения использования высококачеств. малосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологич. требований к качеству нефтепродуктов. В последние годы значительно снижены, в частности, предельно допустимые значения содержания S в топливах, что привело к ускоренному росту мощностей установок гидроочистки. Др. важный фактор развития совр. Н. – постепенный отказ от этилирования бензинов (введения тетраэтилсвинца), что требует применения др. способов повышения антидетонационной стойкости автомобильных бензинов (каталитич. риформинг, алкилирование, изомеризация и т.д.).

Лит.: Сергиенко С. Р., Очерк развития химии и переработки нефти, М., 1955; Трошин А. К., История нефтяной техники в России, М., 1958; Гуревич И. Д., Смидович Е. В., Черножуков Н. И., Технология переработки нефти и газа, ч. 1–3, М., 1972–80; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985; Справочник нефтепереработчика, под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко и М. Г. Рудина, Л., 1986; Конь М. Я., Зельвинд Е. М., Шершун В. Г., *Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом*. Справочник, М., 1986; Горная энциклопедия, т. 3, М., 1987, с. 472–73.

М. Я. Конь.

НЕФТЕПОЛИМЕ́РНЫЕ СМО́ЛЫ (пиропласт, бетапрен, эскорез, нерсолен, импрез, петрозин, карборезин, пиролен-100 и др.), продукты полимеризации арилалкен-, диен-, циклодиен-, олефин- и циклоолефинсодержащего нефтяного сырья. Последним служат фракции C_5, C_8-C_{10} и др. пиролиза бензинов, газойлей, дизельных топлив и т.п., а также смеси разл. фракций между собой и с индивидуальными мономерами (напр., пипериленом, стиролом, циклопентадиеном, инденом). Состав фракций сильно зависит от типа сырья и условий пиролиза. Алифатические Н.с. получают полимеризацией углеводородов фракции C_5, ароматические фракции – C_8-C_{10}.

Получение. В пром-сти полимеризацию осуществляют по периодич. или непрерывной технол. схеме в присут. катализаторов (металлич. Na, сильные минер. к-ты, галогениды металлов, кат. Циглера – Натты), инициаторов (пероксидов и гидропероксидов) или термич. способом. Так, в присут. 0,5–2,0% по массе $AlCl_3$ фракция C_8-C_{10} полимеризуется при 30–70 °С за 15–30 мин. Достоинства метода – сравнительно низкая темп-ра синтеза и малая длительность, осн. недостатки – необходимость коррозионностойкого оборудования, наличие стадии разложения катализатора и большое кол-во сточных вод. Под действием пероксидов и гидропероксидов (0,5–3%) р-цию проводят при 70–130 °С, атмосферном или небольшом избыточном давлении в течение неск. часов; выход Н.с. 30–45% от массы исходной фракции. Этим методом получают светлые (бесцв. или слегка желтоватые) смолы. Термич. полимеризацию проводят при 200–280 °С и давлении до 0,98 МПа в течение 2–10 ч; выход Н.с. 30–50%. Этим методом получают Н.с. в осн. из фракции C_8-C_{10}. Осн. преимущества метода – простота технол. оформления и небольшие уд. капиталовложения. Отно-

сительно редко применяют метод окислит. полимеризации, когда окислителем служит O_2 воздуха, продуваемый через реакц. массу при 200–300 °С в течение неск. часов.

После завершения полимеризации образовавшуюся Н.с. отделяют от не вступивших в р-цию предельных углеводородов и низкомол. продуктов. Последние находят применение как р-рители, сырье для получения техн. углерода, компоненты топлив.

Разработаны схемы комплексной переработки жидких продуктов пиролиза с получением из оставшихся углеводородов, кроме р-рителей, др. продуктов; напр., из фракций с т.кип. выше 190 °С – нафталина, алкилнафталинов, темных Н.с.

Свойства. Большинство Н.с. – твердые аморфные термопластичные продукты; мол. м. 500–2500; т. размягч. 70–150 °С. Выпускают также вязкотекучие Н.с. (мол. м. ок. 300). Высококачественные Н.с. бесцветны или слегка желтоваты; их цвет мало изменяется при нагревании. Плотн. Н.с. 0,93–1,1 г/см^3; зольность светлых Н.с. не превышает 0,1%, темных – 1%; число омыления и кислотное число не превышает 1–2, иодное число в интервале 15–300.

Н.с. хорошо раств. в углеводородах, сложных эфирах уксусной к-ты и кетонах, не раств. в низших спиртах. Алифатические Н.с. совместимы с НК и СК, жирными алкидными смолами, растит. и нефтяными маслами, но не совместимы с касторовым маслом, нитроцеллюлозой, нитрильными каучуками. Ароматические Н.с. совместимы с хлорир. полимерами, глицериновым эфиром канифоли, при определенных условиях – с растит. маслами.

На воздухе Н.с. склонны к окислению, при этом уменьшается ненасыщенность, образуются кислородсодержащие группы, увеличивается мол. масса. Для повышения устойчивости к окислению Н.с. гидрируют. Модифицируют их непредельными соед. – малеиновым ангидридом, жирными к-тами, растит. маслами и др.

Применение. Н.с. используют в произ-ве: РТИ и искусств. кож в качестве эффективных пластификаторов вместо кумароно-инденовых смол и канифоли; полимербетонов (Н.с. повышают их прочность, морозостойкость, снижают водопроницаемость), строит. мастик для облицовки стен, устройства кровель, для гидроизоляции (имеют хорошую адгезию к бетону); клеевых композиций в строит. технике и произ-ве бумаги и картона. В сочетании с битумами и фенольными смолами Н.с. используют для приготовления асфальтобетонов повыш. прочности. Композиции Н.с. с пластификаторами и пигментами используют для получения временных защитных лакокрасочных покрытий. Добавки Н.с. к масляным пленкообразователям ускоряют их высыхание и повышают твердость полученных продуктов, добавки к алкидным лакам повышают водостойкость и стойкость лакокрасочных покрытий к действию щелочей и моющих ср-в. Лакокрасочные покрытия на основе композиций хлорир. полимеров с Н.с. обладают высокой хим. стойкостью и хорошими защитными св-вами. Модифицированные малеиновым ангидридом Н.с. применяют в красках и составах для разметки дорог.

Мировой объем произ-ва Н.с. превышает 600 тыс. т/год (1987) и имеет тенденцию к росту, что объясняется широкой и доступной сырьевой базой, низкой стоимостью и возможностью использования в разл. отраслях пром-сти.

Лит.: Алиев В. С., Альтман Н. Б., Синтетические смолы из нефтяного сырья, М.–Л., 1965; Жечев С. С. [и др.], «Лакокрасочные материалы и их применение», 1983, №1, с. 15–20 (обзор); Применение углеводородных смол в качестве пленкообразователей для лакокрасочных покрытий. Обзорная информация, сер. Лакокрасочная промышленность, М., 1984 (НИИТЭХим); Думский Ю. В., Нефтеполимерные смолы, М., 1988.

М. М. Могилевич, В. Б. Майоров, В. С. Каверинский.

НЕФТЕПРОДУ́КТЫ, смеси разл. газообразных, жидких и твердых углеводородов, получаемые из *нефти* и нефтяных попутных газов. Разделяются на след. осиовные группы: *топлива, нефтяные масла, нефтяные растворители* и осветит. *керосины*, твердые углеводороды, *битумы нефтяные*, прочие Н.

К топливам относят углеводородные газы (см. *Газы нефтепереработки, Газы нефтяные попутные, Газы природные горючие*), *бензины*, топливо для воздушно-реактивных двигателей (см. *Реактивные топлива* и *Газотурбинные топлива*), *дизельные топлива, котельные топлива* и др.

Нефтяные масла – тяжелые дистиллятные и остаточные фракции нефти, подвергнутые спец. очистке. Подразделяются на *смазочные масла* и масла спец. назначения. Последние используют для технол. целей и при эксплуатации механизмов. К ним относят: электроизоляционные – трансформаторные, конденсаторные, кабельные; для гидравлич. систем; для технол. целей – закалочные и поглотит. жидкости, мягчители и т.п.; для фармакопеи и парфюмерии (*белые масла*).

В качестве р-рителей используют узкие бензиновые и керосиновые фракции, полученные прямой перегонкой нефти. Р-рители применяют в резиновой пром-сти, для приготовления клея, экстрагирования масел из семян и жмыхов, изготовления лаков и красок, при получении поливинилхлорида и т.д. Осветит. керосины – прямогоиные керосиновые фракции, применяемые в осветит. и калильных лампах и как бытовое топливо.

К твердым углеводородам относят *парафин, церезин* и озокерит и их смеси с маслами.

Битумы представляют собой твердые или вязкие жидкие в-ва, получаемые из остаточных продуктов нефтепереработки (из остатков после перегонки смолистых нефтей, из гудронов и др.).

Прочие Н. включают: *кокс нефтяной, пластичные смазки, углерод технический*, получаемые при пиролизе или каталитич. риформинге ароматич. углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.), а также *асидол* (в т.ч. мылонафт), разл. фракции перегонки нефти и продукты их переработки (в частности, *алкилат, нефтяные смолы*) и др.

Обычно различают светлые и темные Н. К первым относят авиа- и автобензины, бензины-растворители, *авиакеросин*, осветит. керосины, дизельные топлива, к последним – *мазут*, а также получаемые в результате его перегонки дистиллятные масла и *гудрон*.

Часть товарных Н. вырабатывают непосредственно из нефти или разл. нефтяных фракций и остатков; многие Н. (напр., авто- и авиабензины, котельные топлива, масла) получают смешением (компаундированием) отдельных компонентов – продуктов переработки нефти. Смешение компонентов позволяет производить товарный продукт необходимого качества и при этом рационально использовать св-ва каждого компонента.

Для оценки качества Н. определяют ряд их физ.-хим. св-в.

К числу важнейших физ. св-в отиосят: вязкость (см. *Вискозиметрия*), плотность (см. *Плотномеры*) и фракционный состав. Для установления последнего Н. перегоняют со строго определенной скоростью из колбы стандартных форм и размеров. Фракционный состав представляют в виде зависимости между т-рой паров Н. в колбе и кол-вом конденсата (Н., сконденсировавшегося в холодильнике и собранного в приемнике). Для бензинов обычно приводят пять точек: т-ру начала кипения и т-ры выкипания 10%, 50%, 90% и 97,5% топлива. Для нек-рых других Н., напр. дизельных топлив, часто указывают кол-во в-ва, выкипающего до определенной заданной т-ры, напр. до 360 °С. Фракционный состав масел обычно определяют при пониж. давлении (в вакууме) во избежание разложения высококипящих фракций при т-рах их кипения.

Измеряют также давление (упругость) паров (гл. обр. для бензинов) в стальной бомбе при соотношении объемов жидкой и паровой фаз 1:4 при 38 °С. Обычно в техн. условиях ограничивают верх. значение давления паров, как меру предотвращения образования «паровых пробок» в топливной системе двигателя.

Определяют т-ру помутнения (для моторных топлив), при к-рой из топлива начинают выделяться кристаллы высокоплавких углеводородов или воды; т-ру застывания (для масел, остаточных котельных топлив, дизельных и реактивных топлив и авиабензинов), при к-рой Н. в условиях опыта загустевает настолько, что уровень его в пробирке остается

неподвижным в течение 1 мин при наклоне под углом 45°; т-ру вспышки (см. *Пожарная опасность*); т-ру воспламенения (см. *Воспламенение*); т-ру плавления твердых Н. (парафина, озокерита и др.), к-рая соответствует моменту полного затвердевания (кристаллизации) предварительно расплавленного продукта.

Цвет характеризует качество очистки Н. от смолистых и др. окрашенных в-в; при этом цвет Н. сравнивают с цветом спец. окрашенных стекол.

Дуктильность, или растяжимость, битумов характеризует их способность растягиваться, не обрываясь, в тонкие нити под влиянием приложенной силы; определяется в спец. приборе (дуктилометре) путем растягивания образца битума стандартной формы с определенной скоростью при 25 °С.

К важнейшим хим. св-вам Н. относят: содержание серы, смол, парафина, орг. к-т и нек-рые др. показатели.

Содержание серы определяют неск. способами. Для светлых Н. наиб. распространен т.наз. ламповый метод: навеска Н. сжигается в лампочке известной массы; продукты сгорания поглощаются титрованным р-ром $NaHCO_3$, избыток к-рого оттитровывают р-ром HCl. Метод иногда используют и для темных Н., к-рые предварительно разбавляют к.-л. легким Н. с известным содержанием серы. Чаще навеску темного Н. сжигают в калориметрич. бомбе в атмосфере O_2 и кол-во образовавшихся ионов SO_4^{2-} определяют гравиметрически после осаждения их хлоридом Ba. Присутствие в Н. агрессивных сернистых соед., в частности элементной серы и меркаптанов, обнаруживают по изменению цвета медной пластинки после контакта ее с испытуемым Н. Иногда пользуются т. наз. докторской пробой, когда наблюдают изменение цвета элементной серы под влиянием продуктов взаимод. с Na_2PbO_2 меркаптанов и H_2S, имеющихся в Н.

Содержание смол устанавливают, выделяя их из Н. адсорбцией на к.-л. твердом адсорбенте (чаще всего на силикагеле) с послед. десорбцией подходящим экстрагентом, напр. смесью этанола с бензолом. В нек-рых маслах и тяжелых остаточных топливах определяют т. наз. акцизные смолы – в-ва, способные реагировать с конц. H_2SO_4 в строго регламентир. условиях опыта. В бензинах, реактивных и дизельных топливах определяют кол-во т. наз. фактических смол, для чего навеску топлива испаряют в струе воздуха или водяного пара, а остаток взвешивают.

Содержание парафина устанавливают след. образом: навеску Н. растворяют в подходящем р-рителе, напр. в бензине, р-р охлаждают до т-ры от −20 до −40 °С и осаждают твердые углеводороды этанолом или пропанолом. Осадок отделяют на фильтре, охлаждаемом до заданной т-ры, промывают смесью этанола с бензином для удаления масла и растворяют в петролейном эфире. Последний отгоняют и остаток взвешивают.

О содержании орг. к-т судят по величине *кислотного числа* или кислотности – массе KOH (мг), необходимого для нейтрализации соотв. 1 г или 100 мл Н.

Устойчивость к окислению бензинов и нек-рых др. продуктов характеризуют величиной индукц. периода – интервалом времени, в течение к-рого испытуемый Н., находящийся в атмосфере O_2 под давлением 0,7 МПа при 100 °С, практически не окисляется. Устойчивость к окислению нек-рых реактивных топлив оценивают по кол-ву осадка, образующегося при жидкофазном окислении его в спец. приборе в течение 4 ч при 150 °С, моторных масел – по изменению мех. св-в тонкой пленки масла, находящегося на металлич. пов-сти в контакте с воздухом при 260 °С.

Коррозионную активность масел оценивают по изменению массы (г/м²) металлич. пластинки при воздействии на нее в течение 50 ч нагретого до 140 °С испытуемого масла, слой к-рого периодически соприкасается с кислородом воздуха. О коррозионных св-вах топлив судят обычно по наличию или отсутствию в них активных сернистых соед., что устанавливают с помощью медной пластинки.

Коксуемость – способность Н. образовывать углистый остаток (кокс) при испарении Н. в стандартном приборе и в строго определенных условиях нагрева; определяется гл. обр. для моторных и цилиндровых масел, тяжелых остаточных топлив, 10%-ного остатка от перегонки дизельных топлив, а также для сырья процессов каталитич. и термич. крекинга, произ-ва нефтяных коксов и битумов и др. (см. *Коксовое число*).

Высота некоптящего пламени характеризует осветит. и нагреват. способность светлых Н. (осветит. керосинов, реактивных и дизельных топлив) при сжигании их в лампах, нагреват. приборах и т.д. Этот показатель зависит от группового хим. состава Н. и прежде всего от содержания ароматич. углеводородов. Испытуемый образец сжигают в лампе спец. конструкции и измеряют макс. высоту некоптящего пламени.

Имеется также ряд показателей, определяющих потребит. св-ва Н. К ним относят, в частности, показатели детонац. стойкости бензинов (*октановое число*) и воспламеняемости дизельных топлив (*цетановое число*).

Лит.: Папок К. К., Рагозин Н. А., Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям, 4 изд., М., 1975; Товарные нефтепродукты, свойства и применение, 2 изд., М., 1978. *М. Я. Конь.*

НЕФТЕХИ́МИЯ, область химии, изучающая состав, св-ва и хим. превращения компонентов нефти и прир. газа, а также процессы их переработки.

Историческая справка. Начало исследований по Н. относят к последней четверти 19 в. (примерно 1880), когда пром. добыча нефти в мире (в осн. Россия и США) достигла 4–5 млн.т/год. Трудами Д. И. Менделеева, Ф. Ф. Бейльштейна, В. В. Марковникова, К. Энглера были развернуты исследования углеводородного состава нефтей разл. месторождений, гл. обр. кавказских, разработка приборов и методов для анализа нефтей, синтез модельных углеводородов. В кон. 19 – нач. 20 вв. были выполнены первые работы по хлорированию и гидрохлорированию углеводородов нефти (Марковников), их нитрованию (М. И. Коновалов, С. С. Наметкин) и жидкофазному окислению (К. В. Харичков, Энглер), а также по каталитич. превращениям высококипящих углеводородов (В. Н. Ипатьев, Н. Д. Зелинский).

Первым пром. нефтехим. продуктом был изопропиловый спирт, синтезированный из отходящих газов термич. крекинга нефти (1920, США). Массовый переход пром. орг. синтеза с угольного сырья на нефтегазовое, происшедший в 1950–60-е гг., стимулировал выделение Н. в самостоят. направление научных исследований в химии.

В научно-техн. литературе термин «Н.» начал появляться в 1934–40, а после 1960 стал применяться для обозначения научного направления и дисциплины. Предшествующий термин «химия нефти» с этого времени употребляется только в узком значении – для обозначения направления Н., занимающегося изучением состава и св-в нефти.

Основные задачи и направления. Главная задача Н. – изучение и разработка методов и процессов переработки компонентов нефти и прир. газа, гл. обр. углеводородов, в крупнотоннажные орг. продукты, используемые преим. в качестве сырья для послед. выпуска на их основе товарных хим. продуктов с определенными потребит. св-вами (разл. топлива, смазочные масла, мономеры, р-рители, ПАВ и др.). Для достижения этой цели Н. изучает св-ва углеводородов нефти, исследует состав, строение и превращения смесей углеводородов и гетероатомных соед., содержащихся в нефти, а также образующихся при переработке нефти и прир. газа. Н. оперирует преим. многокомпонентными смесями углеводородов и их функцион. производных, решает задачи управления р-циями таких смесей и осуществляет целенаправленное использование компонентов нефти.

Задача поисковых исследований – изыскание принципиально новых р-ций и методов, к-рые при послед. реализации в виде технол. процессов могут качественно изменить техн. уровень нефтехим. произ-в.

Конкретные задачи прикладных исследований и разработок определяются требованиями нефтехим. и нефтеперерабатывающей пром-сти, а также диктуются логикой развития всей хим. науки.

Для решения своих задач Н. комплексно использует методы и достижения орг. и физ. химии, математики, теплотехники, кибернетики и др. наук. В связи с четко выраженной прикладной направленностью исследований при разработке нефтехим. процессов широко практикуется моделирование и проверка их на опытных установках разл. масштаба (см. *Масштабный переход*). Научные исследования в Н. развиваются по след. осн. направлениям: изучение хим. состава нефтей, взаимопревращения углеводородов нефти, синтез функцион. производных углеводородов из нефтяного и газового сырья.

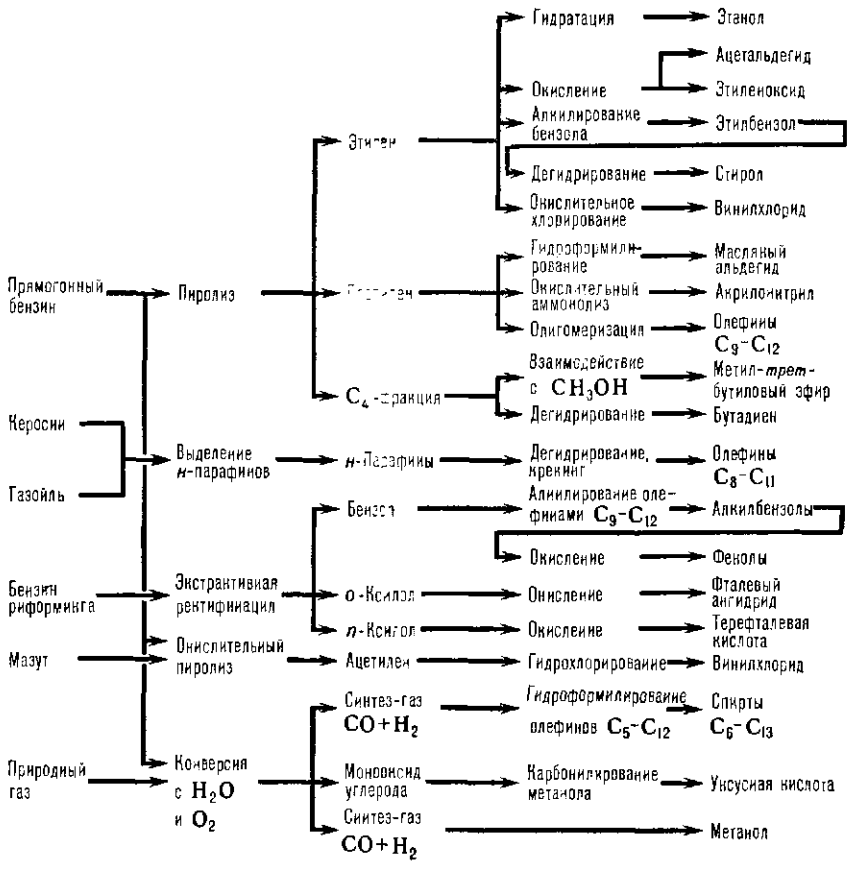
Изучение хим. состава нефтей выявляет закономерности распределения углеводородов, гетероатомных и металлсодержащих соед. в нефтях и их фракциях в зависимости от месторождения, глубины залегания и условий добычи нефти (см. *Нефть*). Знание таких закономерностей дает возможность создавать банки данных по нефтям, рекомендовать наиб. рацион. пути переработки и использования нефти, нефтяных фракций и компонентов. Для более глубокого изучения состава нефти интенсифицируют существующие методы анализа и разрабатывают новые, используя комплексные хим. и физ.-хим. методы анализа (хроматография, оптич. спектроскопия, ЯМР и др.).

Исследование взаимопревращений углеводородов нефти обеспечивает научную основу процессов *нефтепереработки* – получения моторных топлив, их высокооктановых компонентов (изопарафины C_6–C_9, ароматич. углеводороды), мономеров и полупродуктов (этилен, пропилен, бутилены, бензол, толуол, изопрен, бутадиен, ацетилен, ксилолы) из др. компонентов нефти, гл. обр. нсразветвленных парафинов и нафтенов. Для этой цели исследуют закономерности и механизм термич. и каталитич. превращений индивидуальных углеводородов и их смесей, осуществляют поиск, разработку и применение новых и модифицир. катализаторов, изучают взаимное влияние компонентов реакц. смеси на направление р-ции при крекинге, пиролизе, дегидрировании, изомеризации, циклизации и др. Такое изучение позволяет усовершенствовать существующие и разрабатывать новые процессы нефтепереработки с целью ее углубления до 75–85%, получать высококачеств. *нефтепродукты*, утилизировать гетероатомные компоненты нефти. Перспективно также изучение и использование новых для Н. биохим., плазмохим., фотохим. и др. методов стимулирования р-ций.

Синтез функцион. производных углеводородов (нефтехим. синтез) – разработка научных основ эффективных прямых или малостадийных методов получения важнейших функцион. производных (спирты, альдегиды, карбоновые к-ты, эфиры, гликоли, амины, нитрилы, галоген- и серосодержащие производные) на основе углеводородов нефти и прир. газа, полупродуктов и отходов нефтепереработки. Примером может служить создание новых перспективных процессов селективного синтеза кислородсодержащих соед. с использованием одностадийных р-ций окисления разл. углеводородов кислородом и карбонилирования олефинов оксидов углерода.

Нефтехимическое производство. Результаты научных исследований и достижений в области Н. находят практич. применение в произ-ве мн. крупнотоннажных орг. полупродуктов. Преимущество нефтегазового сырья перед др. видами (уголь, сланцы, торф, растит. и животные жиры и т.п.) состоит в том, что его комплексная переработка дает возможность одновременно получать широкий ассортимент полупродуктов для разл. хим. произ-в.

Нефтехим. произ-во начинается с получения первичных нефтехим. продуктов, частично поставляемых нефтепереработкой, напр. прямогонный бензин, высокоароматизир. бензины с установок каталитич. риформинга и пиролиза, низшие фракции парафинов и олефинов, керосин, газойль, мазут и выделяемые из них жидкие и твердые парафины. На основе первичных нефтехим. продуктов (гл. обр. непредельных и ароматич. углеводородов) производятся вторичные продукты, представленные разл. классами орг. соединений (спирты, альдегиды, карбоновые к-ты, амины, нитрилы и др.); на основе вторичных (и частично первичных) – конечные (товарные) продукты (см. схему). Жидкие, твердые или газообразные углеводороды нефти и газа (гл. обр. *н*-алканы) являются сырьем для микробиол. синтеза кормовых продуктов (см. *Микробиологический синтез*).



Нефтехим. произ-во характеризуется выпуском продуктов нетопливного назначения, ограниченным и стабильным ассортиментом продуктов (ок. 50 наименований), крупными масштабами произ-ва.

Состояние и развитие нефтехим. произ-ва определяющим образом влияет на темпы и масштабы химизации всего народного хозяйства и, в первую очередь, на произ-во синтетич. и лакокрасочных материалов, резинотехн. изделий, кормовых в-в и др. Благодаря этому развитие Н. определяет прогресс мн. др. отраслей народного хозяйства, где и реализуется в осн. прибыль и экономия сырья и энергии от вовлеченных в использование нефтепродуктов.

Нефтехим. произ-ва, как правило, являются поточно-непрерывными, осуществляются на агрегатах большой

единичной мощности, при повыш. т-рах и давлениях и широком использовании разл. катализаторов. Для совр. произ-в типичен высокий уровень автоматизации, применение ЭВМ и анализаторов на потоке для контроля и управления технол. процессом. Для нефтехим. пром-сти в целом характерны также специализация и централизация произ-ва, развитые функцион. связи (кооперирование) по сырью и продукции с нефтепереработкой и произ-вом полимеров.

В большинстве своем нефтехим. произ-ва – материало-, капитало- и энергоемкие объекты. В пересчете на сырую нефть выпуск 1 т нефтехим. продукта требует затраты от 1,5 до 3 т ее как сырья и еще 1–3 т как энергоисточника (в сумме от 2,5 до 6 т). В связи с этим доля сырья в себестоимости велика (65–85%), издержки произ-ва и прибыль относительно невысокие. Актуальная задача интенсификации и повышения экономич. эффективности нефтехим. произ-в решается за счет химико-технол. (использование новых, более селективных р-ций и катализаторов, оптимизация рабочих условий, привлечение более доступных и дешевых видов сырья и более эффективных способов осуществления операций и т.п.) и организационно-экономич. факторов (концентрация произ-ва и укрупнение агрегатов, кооперирование и комбинирование процессов, установок и произ-в).

Нефтехим. произ-ва обычно сопровождаются образованием побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду. Решение экологических вопросов достигается путем повышения селективности процессов, создания малоотходных технологий, комплексной переработки сырья и отходов.

На хим. переработку сейчас тратится во всем мире более 8% добываемой нефти. По отдельным странам эти цифры колеблются и составляют для СССР ок. 7%, для США 12%. В соизмеримых по тоннажу с общим кол-вом нефтепродуктов, расходуемых на нефтехим. цели, используется прир. газ. Доля его добычи, поступающая на хим. переработку, составляет в мире 12%, в СССР 11%, в США 15%.

Общий объем выпуска нефтехим. продуктов в мире м.б. оценен в 300 млн. т/год (1987–88). В табл. приведены оценочные данные по мировому произ-ву наиб. крупнотоннажных нефтехим. продуктов.

СССР является крупным производителем этилена, метанола, пропилена, фенола, соотв. 3,1, 3,2, 1,42 и 0,5 млн.т (1988). За 1980–88 объем произ-ва нефтехим. продукции в СССР увеличился почти в 1,5 раза.

ОБЪЕМЫ И МОЩНОСТИ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НЕКОТОРЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ (1986–88, МЛН. Т/ГОД)

Продукт	Объем	Мощность	Продукт	Объем	Мощность
Этилен	52	58	Винилхлорид	15	18
Пропилен	26	30	Стирол	12	16
Бензол	20	26	Продукты оксосинтеза	8	10
Толуол и ксилолы	20	28	Уксусная к-та	5	7
Метанол	25	32	Бутанолы	6	7

Хотя в последние десять лет мировая добыча нефти не растет (с 3,11 млрд.т в 1980 она снизилась до 2,6 млрд.т в 1983, а затем возросла до 3,07 млрд.т в 1989), основной ассортимент нефтехим. продуктов будет сохраняться, а объемы их произ-ва расти на 4–6% в год. В связи с этим следует ожидать значительного (по абс. кол-ву и в процентном отношении) роста расхода нефти на хим. переработку. К кон. 20 в. последний показатель может достичь 20–25%. В обозримый период нефтегазовое сырье сохранит приоритетное значение в орг. синтезе, но будет сталкиваться с конкуренцией более доступного, а иногда и более дешевого альтернативного (ненефтяного) сырья: уголь, сланцы, биомасса и др.

Лит. Справочник нефтехимика, под ред. С К Огородникова, т. 1–2, Л., 1978, Шелдон Р. А., Химические продукты на основе синтез-газа, пер с англ., М., 1987; Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г., Производство и использование углеводородов, пер. с рум., М., 1987, Лебедев Н. Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 4 изд., М., 1988, «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1989, т. 34, № 6

С. М. Локтев

НЕФТЬ (через тур. neft, от перс. нефт; восходит к аккадскому напатум – вспыхивать, воспламенять), горючая маслянистая жидкость со специфич. запахом, распространенная в осадочной оболочке Земли; важнейшее полезное ископаемое. Н. образуется вместе с газообразными углеводородами (см. *Газы природные горючие*) обычно на глубине более 1,2–2 км; залегает на глубинах от десятков метров до 5–6 км. Однако на глубинах св. 4,5–5 км преобладают газовые и газоконденсатные залежи с незначит. кол-вом легких фракций Н. (см. *Газовые конденсаты, Газы нефтяные попутные*). Макс. число залежей Н. располагается на глубине 1–3 км. Вблизи земной пов-сти Н. преобразуется в густую мальту, полутвердый асфальт и др. (см., напр., *Битуминозные пески, Битумы*).

Общие сведения. Мировые запасы Н., по прогнозу, достигают 250–270 млрд. т (1985), разведанные запасы приведены в табл. 1. Месторождения Н. выявлены на всех континентах

Табл. 1 **МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ И ДОБЫЧА НЕФТИ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА***

Континент, страна	Запасы (на 1 янв. 1989, млрд. т)	Добыча (млн. т, 1989)	Континент, страна	Запасы (на 1 янв. 1989, млрд. т)	Добыча (млн. т, 1989)
Европа, в т. ч.	2,47	816,9	Африка, в т. ч.	7,32	288,5
СССР		608	Нигерия	2,16	81
Великобритания	0,71	92	Ливия	2,89	53
Норвегия	1,40	75	Алжир	0,84	52
Румыния		9	Египет	0,59	45
Азия, в т. ч.	80,03	1079,6	Ангола	0,28	24
Саудовская Аравия	23,16	2555	Сев. и Центр. Америка, в т. ч.	12,10	673,3
			США	3,57	427
Иран	12,60	145	Мексика	7,62	144,5
Ирак	13,42	138	Канада	0,91	93
Китай		138	Юж. Америка, в т. ч.	9,63	192,2
Кувейт	12,66	91			
Объединенные Арабские Эмираты	12,64	88,7	Венесуэла	8,29	96
Индонезия	1,12	66	Бразилия	0,35	30
Индия	0,85	33,5	Аргентина	0,32	23
Малайзия	0,38	28,5	Колумбия	0,29	20,3
Оман	0,55	28,5	Австралия	0,22	23,0
Катар	0,42	20,0	Весь мир	111,77**	3073,5

* «Petroleum Economist», 1990, vol 57, № 1, p. 27 ** Без СССР, Китая и Румынии

(кроме Антарктиды) и на значит. площади прилегающих акваторий (всего ок. 30 тыс., из к-рых 15–20% газонефтяные). Однако эти скопления Н. распределены по странам и регионам крайне неравномерно. Практич. значение имеют залежи с извлекаемыми запасами от сотен тыс. т и более; обычно извлекаемые запасы месторождений – млн. т, очень редко – млрд. т. Примерно 85% Н. добывается на крупнейших месторождениях, составляющих 5% от общего их числа. Совр. методами можно извлечь до 70% заключенной в пласте Н. при среднем коэф. извлечения 0,3–0,4, т.е. извлекаемые запасы составляют только 30–40% от общего кол-ва Н. на данном месторождении.

В СССР Н. добывают в традиционных нефтеносных районах (Баку, Грозный, Эмба, Ухта), Волго-Уральском регионе (Башкирия и Татарстан, Пермская, Самарская и др. области) и новых районах (Зап. Сибирь, полуостров Мангышлак, Белоруссия, Прибалтика и др.). Наиб. известные отечеств. нефтяные месторождения приведены в табл. 2, а месторождения в зарубежных странах – в табл. 3.

Практически всю добываемую в мире Н. извлекают из земных недр с помощью буровых скважин. С начала пром. добычи Н. (кон. 1850-х гг.) до кон. 1985 в мире было извлечено ок. 76 млрд. т (включая газовый конденсат), из к-рых более 50% приходится на 1965–85. Динамика мировой добычи Н. (млрд. т): 1900–0,02; 1950–ок. 0,55; 1960–св. 1; 1970–св. 2; 1985–90–ок. 3 (в год). Динамика добычи Н. и газового конденсата в СССР (млн.т): 1940–31,1; 1950–39,2; 1960–148,5; 1970–352,5; 1975–491; 1985–595; 1986–634; 1987–624; 1988–624; 1989–608.

В последние десятилетия поиск, разведку и разработку скоплений Н. ведут в Мировом океане, на шельфах окраинных и внутр. морей, где открыто ок. 1700 месторождений. Запасы Н. на шельфах океанов составляют 55 млрд. т, добыча Н.–ок. 30% от ее мировой добычи (1986).

Табл. 2.–**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕЙ ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР**

Месторождение	d_4^{20}	Вязкость (при 20 °С), мм²/с	Содержание						Коксуемость, %	Выход фракции, % по массе	
			% по массе				мкг/г				
			S	смол	асфальтенов	парафина (т.пл., °С)	V	Ni		28–200 °С	28–350 °С
Европейская часть											
Харьягинское[а] (Архангельская обл.)	0,829	5,70 (при 50 °С)	0,32	6,0	0,9	21,0 (55)	0,9	2,0	1,72	25,1	50,1
Коми ССР											
Усинское[б]	0,837	15,17	0,61	12,1	0,68	10,8 (50)	16,0	0,1	2,21	25,4	52,2
Усинское[в]	0,967	513,30	2,07	29,0	11,25	0,4 (48)	100,0	–	12,02	6,6	24,4
Ярино-Каменноложское[г] (Пермская обл.)	0,823	5,14	0,69	8,2	0,58	6,5 (51)	–	–	1,96	33,5	59,0
Мармовичское[д] (Белоруссия)	0,856	28,90	0,33	6,0	0,52	9,5 (53)	–	–	2,09	23,0	47,0
Ладушкинское[е] (Калининградская обл.)	0,807	5,50	0,02	2,5	0,13	6,3 (50)	–	–	0,55	33,8	62,8
Башкирия											
Арланское[ж]	0,892	39,70	3,04	16,6	5,80	3,4 (52)	150,0	49,0	6,70	18,7	42,8
Туймазинское[з]	0,856	11,93	1,44	9,6	3,40	4,1 (53)	20,0	1,0	4,40	26,4	53,4
Татарстан											
Ромашкинское[и]	0,862	14,22	1,61	10,2	4,00	5,1 (50)	150,0	–	5,30	24,0	49,0
Ромашкинское[к]	0,891	34,80	3,50	14,0	5,20	3,5 (51)	300,0	–	6,70	17,4	42,0
Мухановское[л] (Самарская обл.)	0,840	7,65	0,57	7,0	0,12	4,5 (50)	–	–	2,80	26,0	54,4
Бобровское[м] (Оренбургская обл.)	0,811	4,69	0,95	4,7	1,81	1,9 (56)	–	–	2,92	36,8	64,0
Коробковское[н] (Волгоградская обл.)	0,818	5,14	0,42	4,6	0,85	4,8 (53)	–	–	1,28	32,3	63,1
Озексуатское[о] (Ставропольский край)	0,823	3,75 (при 50 °С)	0,09	2,1	0,38	17,5 (52)	–	–	0,77	24,2	58,1
Троицко-Анастасьевское[п] (Краснодарский край)	0,907	37,80	0,22	8,4	0,81	1,0	–	–	1,88	8,2	48,3
Нефтяные Камни[р] (Азербайджан)	0,887	29,80	0,20	10,0	0,10	1,0 (52)	–	–	2,23	20,0	48,4
Чечено-Ингушетия											
Октябрьское[с]	0,817	4,29	0,07	3,7	0,23	6,6 (52)	–	–	0,43	30,2	66,5
Эльдаровское[с]	0,817	3,40	0,13	3,4	0,54	7,0 (51)	–	–	0,80	36,9	67,8
Самгори-Патардзеульское[т] (Грузия)	0,822	4,87	0,12	4,1	0,92	3,7 (50)	–	–	1,00	27,9	53,7
Азиатская часть											
Казахстан											
Жанажольское[у]	0,866	15,83	1,34	10,0	2,20	4,3 (54)	28,5	7,0	4,23	24,4	51,6
Каламкасское[ф]	0,904	124,90	1,47	6,6	4,20	0,2 (53)	73,0	–	4,10	7,9	36,2
Тенгизское[х]	0,825	1,98	0,76	3,5	0,73	3,7 (50)	4,1	–	2,32	38,0	71,4
Узенское[ц]	0,859	21,70 (при 50 °С)	0,12	15,3	1,11	21,0 (62)	1,0–1,7	12–15	3,48	11,5	33,4
Котуртепинское[ч] (Туркменистан)	0,858	62,92	0,27	6,4	0,73	6,5 (56)	–	–	2,76	18,2	47,0
Зап. Сибирь											
Ванеганское[ш]	0,952	265,90 (при 50 °С)	0,99	19,0	2,00	Следы	17,0	29,8	7,66	–	20,6
Варьеганское[щ]	0,826	4,58	0,46	6,5	0,26	3,0 (57)	3,2	9,5	2,00	35,8	65,4
Муравленковское[ъ]	0,845	7,08	0,42	6,5	1,50	3,2 (5)	4,1	4,0	2,91	26,3	54,3
Русское[ы]	0,932	63,13 (при 50 °С)	0,35	9,0	1,01	0,5 (50)	27,0	10,0	3,18	2,2	30,2
Самотлорское[э]	0,843	6,13	0,96	10,0	1,36	2,3 (50)	7,8	4,0	1,94	30,6	58,2
Усть-Балыкское[ю]	0,870	25,13	1,53	11,1	2,30	2,3 (56)	120,0	5,01	–	19,3	42,8
Шаимское[я]	0,827	6,80	0,46	10,2	0,82	2,9 (55)	–	–	2,08	32,0	58,8
Северо-Ботуобинское[а] (Вост. Сибирь)	0,896	33,90	1,25	17,0	5,24	1,4 (49)	9,0	7,0	9,09	23,8	44,2
о. Сахалин											
Одопту-море[б]	0,876	5,80	0,40	8,0	0,61	Следы	2,5	4,0	2,22	33,0	68,2
Чайво-море[в]	0,913	46,32	0,35	13,5	0,41	0,6 (52)	2,5	6,0	2,89	9,4	47,8
Верхнеэчинское (Магаданская обл.)	0,811	2,33	0,06	2,5	Следы	19,5 (49)	0,2	0,3	1,90	32,3	63,8

Эксплуатац. отложения: [а] верх. девон; [б] девон; [в] карбон; [г] карбон, угленосный горизонт (свита А); [д] карбон, угленосный горизонт; [е] карбон, бобриковский горизонт; [ж] средний плиоцен; [з] верх. мел; [и] неоген, мэотич. ярус (горизонт IV); [к] мэотич. ярус неогена (пласт IV); [л] средний эоцен; [м] девон, задонско-елецкий горизонт; [н] кембрий; [о] средний карбон; [п] юра; [р] верх. мел, сеноман; [с] верх. юра, ниж. мел; [т] ниж. мел, валанжин (горизонт БС$_{12}$); [у] ниж. мел, готерив-баррем; [ф] юра, горизонт Ю-II; [х] кембрий, осинский горизонт; [ц] миоцен, окобыкайская свита (горизонт XXI); [ч] миоцен, горизонт XIV.

Табл. 3. – ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕЙ ОСНОВНЫХ ЗАРУБЕЖНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Месторождение	d_4^{20}	Вязкость (при 20 °С), мм²/с	Т. заст., °С	Содержание			Коксуемость, %	Выход фракции, % по массе	
				% по массе	мкг/г			28–200 °С	28–300 °С
				S	V	Ni			
Европа									
Великобритания									
Брент[а]	0,830	3,7	– 15	0,38	3,8	0,8	–	37	64
Форгис[б]	0,837	4,2	– 3	0,30	3,0	2,0	2,2	29	57
Норвегия									
Статфьорд[г]	0,823	–	4	0,27	0,5	1,0	1,3	31	54
Экофиск[в]	0,805	–	– 12	0,14	0,4	0,9	0,9	42	66
Африка									
Алжир									
Хасси-Месауд[г]	0,799	2,0	– 52	0,13	–	–	0,8	24	64
Ангола									
Тобиаш[д]	0,873	–	–	1,51	–	–	–	27	62
Египет									
Эль-Билайим	0,886	–	6	2,20	79,0	55,0	7,3	16	43
Эль-Морган[г]	0,854	–	4	1,60	52,0	18,0	5,2	24	48
Ливия									
Серир[е]	0,829	10,0	– 4	0,18	6,0	14,0	4,3	26	50
Нигерия									
Бому[г]	0,856	4,7	– 14	0,14	–	2,0	1,1	24	64
Мерей[ж]	0,824	–	–	0,09	–	–	–	39	75
Азия и Австралия									
Австралия									
Кингфиш[ж]	0,793	2,0	18	0,13	–	–	–	42	74
Бруней									
Ампа[з]	0,827	2,1	16	0,05	0,3	0,5	0,2	38	78
Сериа[к]	0,836	–	–	0,10	–	–	–	37	80
Индия									
Бомбей-Хай[и]	0,824	–	30	0,17	0,3	1,0	1,2	33	52
Индонезия									
Аттака	0,810	–	– 23	0,09	–	–	0,3	48	88
Дури[л]	0,938	–	–	0,18	–	–	–	5	25
Минас[м]	0,848	–	36	0,08	0,5	1,0	–	18	45
Ирак									
Киркук[е]	0,845	4,7	– 22	1,95	25,0	10,0	4,3	30	57
Иран									
Агаджари[к]	0,876	13,6	– 15	1,57	123,0	33,0	4,6	25	51
Гечсаран[а]	0,846	5,6	– 12	1,30	25,0	10,0	–	29	55
Ферилун	0,865	–	– 37	2,50	36,0	11,0	5,4	28	52
Китай									
Дацин	0,856	–	–	0,78	0,4	–	–	11	32
Кувейт									
Бурган[н]	0,863	8,5	– 21	2,50	25,0	9,6	5,3	26	50
Объединенные Арабские Эмираты									
Закум (Абу-Даби)	0,820	3,0	– 21	1,05	1,0	0,7	1,7	34	64
Саудовская Аравия									
Берри[н]	0,837	4,5	– 18	1,10	2,2	0,6	2,0	31	60
Гавар[п]	0,860	7,0	– 15	1,81	17,0	20,0	3,6	27	56
Саффания-Хафджи[н]	0,884	25,0	– 23	2,80	57,0	20,0	6,7	22	47
Северная Америка									
Канада									
Ллойдминстер[г]	0,926	101,0	– 32	3,15	11,0	53,0	9,2	21	41
Рейнбоу[п]	0,817	3,77	3	0,50	0,5	0,9	1,7	40	65
Мексика									
Кактус[г]	0,829	3,3	– 13	1,10	3,0	0,3	1,5	29	50
Самария[в]	0,865	7,2	– 28	1,70	24,0	3,0	3,7	24	52
США									
Прадхо-Бей[р]	0,889	16,7	– 9	0,82	31	11,0	4,7	19	45
Уилмингтон[с]	0,934	103,0	Ниже – 15	1,59	–	1,0	4,9	12	38
Южная Америка									
Аргентина									
Серро-Драгон[с]	0,913	–	–	0,18	–	–	3,4	8	28
Бразилия									
Atya-Гранди[т]	0,820–0,825	–	–	– 0,04	–		–	–	–
Венесуэла									
Бачакеро[к]	0,950	335,0	– 23	2,4	306	52	11,4	10	32
Боскан[ф]	0,999	$8 \cdot 10^4$	10	5,5	1200	150,0	–	3	19
Лагунильяс[у]	0,945–0,958	–	–	2,12–2,43	228–305	30–8	5,8–11,3	10–10	29–29
Сеута	0,862	13,2	– 37	1,2	128	25	–	28	54
Колумбия									
Орито[о]	0,850	–	–	0,69	–	–	–	–	–
Перу									
Лорсто	0,851	–	1	0,29	63	34	–	26	59
Тринидад и Тобаго									
Галеота[ц]	0,857	4,32	– 21	0,27	–	1	0,5	18	70
Эквадор									
Группа залежей[ф]	0,876	13,0	– 4	1,01	65	39	–	21	48

Эксплуатац. отложения: [а] юра; [б] палеоген; [в] мел; [г] кембрий–ордовик; [д] девон; [е] палеоген–неоген; [ж] эоцен; [з] миоцен–плиоцен; [и] миоцен; [к] *миоцен–олигоцен*; [л] олигоцен–миоцен; [м] мел (альб); [н] верх. юра; [п] ниж. мел; [р] средний девон; [с] пермь, свита седлерочит; [т] верх. мел, свита чубут; [у] эоцен–олигоцен; [ф] миоцен–эоцен; [ц] мел, палеоген; [ч] плиоцен.

Происхождение. Выдвинуто много теорий, объясняющих происхождение Н., из них основные – органическая (биогенная) и неорганическая (абиогениая). Большинство ученых в СССР и за рубежом являются сторонниками концепции биогенного образования Н. Еще М. В. Ломоносов («О слоях земных», 1763) высказал идею о дистилляц. происхождении Н. под действием теплоты из орг. в-ва, к-рое дает начало и каменным углям. Теорию образования Н. из сапропеля (орг. илы) впервые предложил Г. Потонье (1904–05). Наиб. вклад в развитие орг. теории принадлежит И. М. Губкину («Учение о нефти», 1932).

Согласно орг. теории, Н. – жидкая гидрофобная фаза продуктов фоссилизации (захоронения) орг. в-ва (керогена) в водно-осадочных отложениях. Нефтеобразование представляет собой многостадийный, весьма продолжительный (обычно много млн. лет) процесс, начинающийся еще в живом в-ве. Обязательное его требование – существование крупных областей погружения земной коры (осадочных бассейнов), в ходе развития к-рых породы, содержащие орг. в-во, могли достичь зоны с благоприятными термобарич. условиями для образования Н. Осн. исходное в-во Н. – планктон, обеспечивающий наиб. биопродукцию в водоемах и накопление в осадках орг. в-ва сапропелевого типа, характеризуемого высоким содержанием водорода. Генерирует Н. также гумусовое в-во, образующееся гл. обр. из растит. остатков.

К неорг. теориям происхождения Н. относятся минеральная, или карбидная (Д. И. Мендeлеев, 1877), космическая (В. Д. Соколов, 1889), вулканическая (Ю. Кост, 1905). Общее для этих и менее распространенных неорг. теорий – синтез углеводородов путем взаимод. карбидов металлов с водой и к-тами (идея Менделеева), а также по схеме Фишера – Тропша из водорода и оксидов углерода.

Физические свойства. Н. – жидкость от светло-коричневого (почти бесцв.) до темно-бурого (почти черного) цвета. Средняя мол. м. 220–300 (редко 450–470). Плотн. 0,65–1,05 (обычно 0,82–0,95) г/см^3; Н., плотность к-рой ниже 0,83, наз. легкой, 0,831–0,860 – средней, выше 0,860 – тяжелой. Н. содержит большое число разных орг. в-в и поэтому характеризуется не т-рой кипения, а т-рой начала кипения жидких углеводородов (обычно > 28 °С, реже $\geqslant 100$ °С в случае тяжелых Н.) и фракционным составом – выходом отдельных фракций, перегоняющихся сначала при атм. давлении, а затем под вакуумом (см. ниже) в определенных температурных пределах, как правило до 450–500 °С (выкипает ~ 80% объема пробы), реже 560–580 °С (90–95%). Т. заст. от – 60 до + 30 °С; зависит преим. от содержания в Н. парафина (чем его больше, тем т. заст. выше) и легких фракций (чем их больше, тем эта т-ра ниже). Вязкость изменяется в широких пределах (см., напр., табл. 2); определяется фракционным составом Н. и ее т-рой (чем она выше и больше кол-во легких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-асфальтеновых в-в (чем их больше, тем вязкость выше). Уд. теплоемкость 1,7–2,1 кДж/(кг·К); уд. теплота сгорания (низшая) 43,7–46,2 МДж/кг; диэлектрич. проницаемость 2,0–2,5; электрич. проводимость $2 \cdot 10^{-16}$–0,3 × × 10^{-18} Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Н. – легковоспламеняющаяся жидкость; т. всп. от – 35 до + 120 °С (зависит от фракционного состава и содержания в Н. растворенных газов). Н. раств. в орг. р-рителях, в обычных условиях не раств. в воде, но может образовывать с ней стойкие эмульсии (см. *Обезвоживание и обессоливание нефти*).

Химический состав. Н. представляет собой смесь ок. 1000 индивидуальных в-в, из к-рых большая часть – жидкие углеводороды (> 500 или обычно 80–90% по массе) и гетероатомные орг. соед. (4–5%), преим. сернистые (ок. 250), азотистые (> 30) и кислородные (ок. 85), а также металлоорг. соед. (в осн. ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворенные углеводородные газы (C_1–C_4, от десятых долей до 4%), вода (от следов до 10%), минер. соли (гл. обр. хлориды, 0,1–4000 мг/л и более), р-ры солей орг. к-т и др., мех. примеси (частицы глины, песка, известняка).

Углеводородный состав: в осн. парафиновые (обычно 30–35, реже 40–50% по объему) и нафтеновые (25–75%), в меньшей степени – соединения ароматич. ряда (10–20, реже 35%) и смешаниого, или гибридного, строения (напр., парафино-нафтеновые, нафтено-ароматич.). Гетероатомные компоненты: серосодержащие – H_2S, меркаптаны, моно- и дисульфиды, тиофены и тиофаны, а также полициклич. и т.д. (70–90% концентрируется в остаточных продуктах – мазуте и гудронс); азотсодержащие – преим. гомологи пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиррола, а также порфирины (б.ч. концентрируется в тяжелых фракциях и остатках); кислородсодержащие – нафтеновые к-ты, фенолы, смолисто-асфальтеновые в-ва и др. (сосредоточены обычно в высококипящих фракциях). Элементный состав (%): С – 82–87, Н – 11–14,5, S – 0,01–6 (редко до 8), N – 0,001–1,8, О – 0,005–0,35 (редко до 1,2) и др. Всего в Н. обнаружено более 50 элементов. Так, наряду с упомянутыми в Н. присутствуют V(10^{-5}–10^{-2}%), Ni(10^{-4}–10^{-3}%), Cl (от следов до 2 × × 10^{-2}%) и т.д. Содержание указанных соед. и примесей в сырье разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому говорить о среднем хим. составе Н. можно только условно.

Методы исследований. Для оценки качества Н. с целью правильного выбора наиб. рациональной схемы ее переработки применяют комплекс методов (физ., хим., физ.-хим. и спец.), реализуемых по разл. программам. В СССР принята (1980) т. наз. Единая унифицир. программа исследований, предусматривающая последоват. определение общих характеристик сырой Н., ее фракционного и хим. состава, а также товарных св-в отдельных фракций.

К общим характеристикам Н., определяемым по стандартным методикам, относят плотность, вязкость, т-ру застывания и иные физ.-хим. показатели, состав растворенных газов и количеств. содержание смол, смолисто-асфальтеновых в-в и твердых парафинов (табл. 2 и 3).

Осн. принцип послед. исследования Н. сводится к комбинированию методов ее разделения на компоненты с постепенным упрощением состава отдельных фракций, к-рые затем анализируют разнообразными физ.-хим. методами. Наиб. распространенные методы определения первичного фракционного состава Н. – разл. виды дистилляции (перегонки) и ректификации. По результатам отбора узких (выкипают в пределах 10–20 °С) и широких (50–100 °С) фракций строят т. наз. кривые истинных т-р кипения (ИТК) Н., устанавливают потенц. содержание в них отдельных фракций, нефтепродуктов или их компонентов (бензиновых, керосино-газойлевых, дизельных, масляных дистиллятов, а также мазутов и гудронов), углеводородный состав, др. физ.-хим. и товарные характеристики. Дистилляцию проводят (до 450 °С и выше) на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификац. колонками (погоноразделит. способность соответствует 20–22 теоретич. тарелкам). Отбор фракций, выкипающих до 200 °С, осуществляется при атм. давлении, до 320 °С – при 1,33 кПа, выше 320 °С – при 0,133 кПа. Остаток перегоняют в колбе с цилиндрич. кубом при давлении ок. 0,03 кПа, что позволяет отбирать фракции, выкипающие до 540–580 °С.

Выделенные в результате дистилляции фракции подвергают дальнейшему разделению на компоненты, после чего разл. методами устанавливают их содержание и определяют св-ва. В соответствии со способами выражения состава Н. и ее фракций различают групповой, структурно-групповой, индивидуальный и элементный анализ. При групповом анализе определяют отдельно содержание парафиновых, нафтеновых, ароматич. и смешанных углеводородов (табл. 4–6). При структурно-групповом анализе углеводородный состав нефтяных фракций выражают в виде среднего относит. содержания в них ароматич., нафтеновых и др. циклич. структур, а также парафиновых цепей и иных структурных элементов; кроме того, рассчитывают относит. кол-во углерода в парафинах, нафтенах и аренах. Индивидуальный углеводородный состав полностью определяется только для газовых и бензиновых фракций. При элементном анализе

Табл 4 – ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ БЕНЗИНОВЫХ И КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Месторождение	Т-ра отбора фракций, °С	Содержание углеводородов, % по объему		
		парафиновых	нафтеновых	ароматических
Усинское	28–200	70	21	9
	200–300	63	21	16
Мармовичское	28–200	64	21	15
	200–300	53	29	18
Ладушкинское	28–200	74	20	6
	200–300	66	25	9
Туймазинское	28–200	67	21	12
	200–300	43	32	25
Арланское	28–200	74	19	7
	200–300	78*	–	22
Ромашкинское	28–200	65	24	11
	200–300	52	21	27
Октябрьское	28–200	60	22	18
	200–300	60	25	15
Эльдаровское	28–200	56	29	15
	200–300	50	36	14
Озексуатское	28–200	56	31	13
	200–300	67	16	17
Троицко-Анастасьевское	28–200	19	75	6
	200–300	22	53	25
Узенское	28–200	63	26	10
	200–300	75	16	9
Жанажольское	28–200	58	29	13
	200–300	49	31	20
Самотлорское	28–200	63	27	10
	200–300	48	29	23
Усть-Балыкское	28–300	69	26	7
	200–300	55	22	23
Муравленковское	28–200	61	31	8
	200–300	49	28	23
Чайво-море	75–200	47	45	8
	200–300	13	60	27
Одопту море	28–200	24	44	32
	200–300	22	37	41

* Сумма парафинов и нафтенов

состав Н или ее фракций выражают кол-вами (в %) С, Н, S, N, О, а также микроэлементов

Осн метод отделения ароматич углеводородов от парафиновых и нафтеновых и разделения аренов на моно- и полициклические – жидкостная адсорбц хроматография (поглотителем обычно служит т наз двойной сорбент, содержащий в соотношении 1.1 Al_2O_3 и активир крупнопористый силикагель). Углеводородный состав многокомпонентных нефтяных смесей как узкого, так и широкого диапазона расшифровывают сочетанием хроматографич (в газовой или жидкой фазе), адсорбционных (см *Адсорбционная очистка*) и др методов разделения со спектральными (комбинац рассеяние, ИК и УФ спектроскопия, ЯМР) и масс-спектрометрич методами исследований.

Для выделения из Н и ее фракций гетероатомных соед и микроэлементов применяют жидкостную экстракцию, комплексообразование их с солями металлов, а также абсорбционные, адсорбционные и хроматографич. методы Для анализа этих соед используют потенциометрич титрование, электронную микроскопию, ИК спектроскопию, ЭПР, ЯМР и масс-спектрометрию

В заключение Единой унифицир программы стандартными методами определяют товарные характеристики нефтяных фракций как топлив и базовых смазочных масел и сырья для вторичных процессов нефтепереработки

В связи с наметившейся в мире тенденцией дальнейшего углубления переработки Н все возрастающее значение приобретает ее детализир анализ, особенно высококипящих фракций и остаточных продуктов (мазутов и гудронов) По схеме углубленного исследования (табл 7), принятой в СССР, смесь тяжелых углеводородов и остатков, предварит очищенную от асфальтенов, подвергают адсорбц разделению с помощью двойного сорбента на парафино-нафтеновые и ароматич. углеводороды (с последними удаляются также серосодержащие соед.). Выделенные группы соед. анализируются затем упомянутыми выше методами, из к-рых самый эффективный – газовая хромато-масс-спектрометрия

За рубежом наиб распространена схема детализир анализа нефтяных смесей, разработанная Амер. горным бюро и Амер нефтяным ин-том (метод ISBM – API) По этой схеме, наряду с адсорбц разделением нефтяной смеси на углеводороды, от них также отделяют с применением соотв ионообменной и т наз лигандообменной хроматографии нафтеновые к-ты и азотсодержащие в-ва в виде комплексов с разл. соединениями

Результаты исследований закладываются в банки данных информационно-поисковых систем, с помощью к-рых можно быстро устанавливать типы изучаемых Н (по физ.-хим характеристикам и сравнению с аналогами), оценивать вы-

Табл 5 – ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Месторождение	Т-ра отбора фракций, °С	Содержание углеводородов, % по массе		
		смеси парафиновых и нафтеновых		ароматических
		всего	в т ч твердых (т пл, °С)	
Усинское	300–350	77	–	23
	350–450	67	12,1 (49)	33
	450–490	57	11 0 (56)	43
Мармовичское	300–350	77	–	23
	350–450	68	17 0 (53)	34
	450–500	50	19,7 (58)	50
Ладушкинское	300 350	86	–	14
	350–450	22	16 0 (49)	78
	450–500	71	14,2 (59)	29
Туймазинское	300–350	64	–	36
	350–450	51	11 6 (54)	49
	450–500	41	8 7 (62)	59
Арланское	300–350	47	–	53
	350–450	56	8 7 (53)	44
Ромашкинское	300–350	70	8 3 (31)	30
	350–450	56	13 6 (50)	44
	450 500	46	12 0 (60)	54
Октябрьское	300–350	85	–	15
	350–450	83	25,2 (45)	17
	450–500	78	17 1 (60)	22
Эльдаровское	300–350	78	–	22
	350 450	74	19 5 (46)	26
	450 500	71	12 3 (61)	29
Троицко-Анастасьевское	300–350	62	–	38
	350–450	52	–	48
	450–500	47		53
Узенское	300 350	86	–	14
	350–450	85	37 0 (48)	15
	450 500	78	36,5 (60)	22
Жанажольское	300 350	72		28
	350 450	60	11 2 (49)	40
	450–500	49	10,0 (62)	51
Самотлорское	300–350	59	–	41
	350 450	49	10 7 (48)	51
	450 500	38	9 4 (61)	62
Усть-Балыкское	300–350	70	–	30
	350 450	57	8 7 (48)	43
	450 500	47	8 0 (57)	53
Муравленковское	300 350	70	–	30
	350 450	64	11 7 (48)	36
	450–500	50	9 1 (59)	50
Русское	300 350	62		38
	350 450	50		50
	450–470	42	–	58
Ванеганское	300–350	53	–	47
	350–450	45	Следы	55
	450 500	29	0 3	71
Чайво море	300 350	67		33
	350–450	50	0 2	50
	450 500	43	0 4 (59)	57
Одопту море	300 350	52	–	48
	350 450	46	Следы	54
	450–500	42	5,0 (46)	58

Табл. 6.–ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ БЕНЗИНОВЫХ И КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ НЕКОТОРЫХ ЗАРУБЕЖНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Страна	Месторождение	Т-ра отбора фракций, °С	Содержание углеводородов, % по объему		
			парафиновых	нафтеновых	ароматических
Европа					
Норвегия	Экофиск	28–200	55	31	14
		200–336	–	–	18,7
Африка					
Египет	Эль-Морган	28–200	68	21	11
		200–336	52	25	23
Ливия	Серир	28–200	71	22	7
		200–336	70	17	30
Нигерия	Мерен	28–200	51	31	18
		200–336	47	26	27
Азия и Австралия					
Бруней	Серия	28–200	39	44	17
		200–336	35	25	40
Индонезия	Минас	28–200	71	27	2
		200–336	68	18	14
	Дури	28–200	16	73	11
		200–336	18	49	33
Иран	Гечсарап	28–200	59	30	11
		200–336	51	24	25
Кувейт	Бурган	28–200	77	15	8
		200–336	57	22	21
Саудовская Аравия	Гавар	28–200	73	21	6
		200–336	50	20	30
	Саффания-Хафджи	28–200	80	11	9
		200–336	55	21	24
Австралия	Кингфиш	28–200	60	33	7
		200–336	55	24	21
Америка					
США	Прадхо-Бей	28–200	51	32	17
		200–336	38	33	29

ходы и св-ва любых заданных (по т-рам кипения) фракций и др.

Классификация. Данные, полученные в результате исследований Н., лежат в основе их разл. классификаций. В СССР принята (1981) т. наз. технол. классификация, или индексация (по качеству производимых нефтепродуктов), в соответствии с к-рой каждой Н. присваивается индекс из пяти цифр. Н. делят на классы (по содержанию S): 1 – не более 0,5%, 2–0,51–2,0%, 3– > 2,0%; типы (по содержанию фракций, выкипающих до 350 °С): 1 – не менее 55%, 2–45,0–54,9%, 3– < 45%; группы (по суммарному содержанию базовых масел в расчете на Н.): 1 – не менее 25%, 2–15,0–24,9%, 3–15,0–24,9%, 4– < 15,0%; подгруппы (по индексу вязкости базовых масел): 1–95, 2–90–95, 3–85,0–89,9, 4– < 85; виды (по содержанию твердых парафинов): 1 – не более 1,5%, 2–1,51–6,00, 3– > 6,00. Используя классификацию, можно составить индекс для любой промышленной Н. Примеры: туймазинская – 2.2.3.3.2, узенская – 1.3.3.1.3. Эту классификацию применяют для сортировки Н. при направлении ее на переработку по соответствующей схеме (топливной или масляной), учета качества при планировании добычи, транспорта, хранения и переработки, а также при проектировании новых нефтеперераб. предприятий (НПЗ). За рубежом Н. классифицируют в осн. по плотности и содержанию серы.

Подготовка и переработка. Перед поступлением сырой Н. с нефтепромыслов на НПЗ от нее отделяют пластовую воду и минер. соли. Кроме того, для снижения потерь ценных углеводородов при транспортировании и хранении, а также обеспечения постоянного давления паров Н. при подаче на НПЗ ее подвергают стабилизации, т.е. отгоняют пропан-бутановую, а иногда частично и пентановую фракцию углеводородов (см., напр., *Газы нефтепереработки*).

Первичная переработка Н. состоит в ее перегонке (см. *Дистилляция нефти*), в результате к-рой, в зависимости от профиля предприятия (см. *Нефтепереработка*), отбирают т. наз. светлые (бензины, керосины, реактивные и дизельные топлива) и темные (мазут, вакуумные дистилляты, гудрон) нефтепродукты. Для увеличения выходов и повышения качества светлых нефтепродуктов, а также получения нефтехим. сырья Н. направляют на вторичную переработку, связанную с изменением структуры входящих в ее состав углеводородов (см., напр., *Алкилирование*, *Гидрокрекинг*, *Каталитический крекинг*, *Каталитический риформинг*, *Коксование*). Удаление нежелат. компонентов (сернистых, смолистых и кислородсодержащих соед., металлов, а также полициклич. ароматич. углеводородов) достигается очисткой нефтепродуктов (см., напр., *Гидроочистка*, *Деметаллизация*). Для дальнейшего повышения качества полученных нефтепродуктов к ним добавляют спец. в-ва (см. *Присадки к смазочным материалам*, *Присадки к топливам*).

Влияние группового углеводородного состава нефтепродуктов на их свойства. Преобладание отдельных групп углеводородов в разл. фракциях Н. неодинаково сказывается на их товарных св-вах (см. также *Нефтепродукты*). Так, бензиновые фракции, содержащие значит. кол-ва изопарафиновых и ароматич. углеводородов, обладают высоким, а при повыш. кол-ве парафинов нормального строения – низким октановым числом; последнее увеличивается для изопарафинов с возрастанием разветвленности цепи при одном и том же числе атомов углерода (табл. 8).

Дизельные топлива, в к-рых преобладают нормальные парафиновые углеводороды, отличаются легкой воспламеняемостью (характеризуемой цетановым числом), ухудшающейся с увеличением в них числа боковых цепей. При одинаковой разветвленности моноциклич. нафтены имеют, как правило, более высокие цетановые числа, чем ароматич. углеводороды; с возрастанием содержания циклов в молекулах цетановое число снижается (табл. 9). Наиб. трудно воспламеняются ароматич. бициклич. углеводороды. Однако присутствие значит. кол-в *н*-парафинов резко ухудшает низкотемпературные св-ва дизельных и реактивных топлив. В последних желательно наличие нафтенов, обладающих высокой плотностью и низкой т-рой начала кристаллизации. Содержание в реактивных и дизельных топливах ароматич. углеводородов необходимо ограничивать, т. к. они ухудшают фотометрич. св-ва и увеличивают нагарообразование по сравнению с др. группами углеводородов, особенно парафиновыми.

Высокими индексами вязкости обладают базовые масляные фракции, в состав к-рых входят преим. нафтены с небольшим содержанием циклов в молекулах и длинными малоразветвленными парафиновыми цепями. Нафтеновые и ароматич. углеводороды с относительно высоким содержанием циклов имеют более высокие плотность и вязкость (значительно возрастающую при понижении т-ры), чем циклич. углеводороды, к-рые кипят в тех же температурных пределах, но с малым числом циклов (табл. 10).

Применение. Н. занимает ведущее место в мировом топливно-энергетич. балансе: доля ее в общем потреблении энергоресурсов составляет 48% (1985). Однако в перспективе эта доля будет уменьшаться вследствие возрастания применения атомной и иных видов энергии.

В связи с быстрым развитием в мире хим. и нефтехим. пром-сти потребность в Н. увеличивается не только с целью повышения выработки топлив и масел, но и как источника ценного сырья для произ-ва синтетич. каучуков и волокон, пластмасс, ПАВ, моющих ср-в, пластификаторов, присадок, красителей и др. (более 8% от объема мировой добычи). Среди получаемых из Н. исходных в-в для этих произ-в наиб. применение нашли: парафиновые углеводороды – метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, гексаны, а также высокомолекулярные (10–20 атомов углерода в молекуле); нафтеновые – циклогексан; ароматич. углеводороды – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол; олефиновые и диолефино-

Табл. 7. – УГЛУБЛЕННЫЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ (% ПО МАССЕ) И ИНДЕКСЫ ВЯЗКОСТИ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ (350–500 °С) НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Углеводороды	Месторождение								
	СССР						Саудовская Аравия	США	
	Муравленковское	Самотлорское	Русское*	Ванеганское	Мармовичское	Ладушкинское	Гечсаран**	Прадхо-Бей**	Уилмингтон**
Парафиновые	21,8	15,5	6,8	6,3	23,4	35,4	13,8	13,3	5,0
нормальные	–	4,7	–	–	11,5	24,9	–	–	–
изостроения	–	10,8	6,8	6,3	11,9	10,5	–	–	–
Нафтеновые	28,1	20,7	41,2	32,7	35,8	38,8	34,7	33,4	31,9
моноциклические	6,7	8,3	6,7	7,0	8,4	14,9	11,4	10,7	5,8
бициклические	5,4	4,7	7,7	6,5	7,9	9,1	6,9	7,6	5,2
трициклические	5,2	3,5	8,2	7,0	6,3	5,3	5,7	5,9	5,8
тетрациклические	5,0	3,2	10,9	6,6	9,5	5,1	6,0	5,8	9,6
пентациклические	3,5	1,0	5,3	3,4	3,0	3,1	2,6	3,7	3,4
гексациклические	2,3	Следы	2,4	1,9	0,7	1,3	2,1	1,7	2,1
Ароматические (включая сераорг. соед.)	31,3	39,8	–	53,6	36,7	24,9	46,5	47,1	46,51
алкилбензольные	6,4	4,3	–	7,9	17,7	5,2	2,24	2,14	0,78
индановые/тетралиновые	3,7	11,1	–	9,2	5,1	3,5	2,62	2,84	2,18
динафтенилбензольные	7,5	9,1	–	5,8	3,0	2,9	8,60	9,87	9,6
алкилнафталиновые	2,5	3,0	–	4,7	3,0	1,9	0,3	0,46	2,38
аценафтеновые дифенильные	1,5	3,0	–	5,7	4,7	2,3	1,74	1,65	2,42
флуореновые	1,7	2,0	–	2,8	4,2	2,1	1,85	2,21	2,43
нафтофлуореновые	1,5	–	–	1,8	0,5	0,7	8,22	2,89	2,47
алкилфенантреновые	2,6	5,7	–	4,7	3,1	1,6	0,79	1,22	1,45
нафтофенантреновые	2,7	–	–	9,0	4,1	1,7	2,12	3,81	2,96
пиреновые	1,2	1,6	–	2,5	–	–	–	–	–
полициклические	1,2	1,6	–	2,5	2,3	2,6	0,9	2,46	1,91
бензотиофеновые	0,8	–	–	0,7	–	–	8,7	8,8	5,9
дибензотиофеновые	1,0	12,6	–	0,3	–	–	0,8	0,6	0,6
нафтобензотиофеновые	1,2	–	–	3,5	–	–			
сульфиды	1,7	5,7	–	1,9	–	–	9,9	4,4	14,6
Индекс вязкости фракции (смесь насыщенных и ароматических углеводородов)	97	91	64	62	58	96		–	–

* Фракция 350–450 °С. ** Фракция 370–535 °С.

Табл. 8. – УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ (% ПО МАССЕ) И ОКТАНОВЫЕ ЧИСЛА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ 28–150 °С НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Углеводороды	Месторождение			
	Муравленковское	Самотлорское	Мармовичское	Ладушкинское (фракция 28–180 °С)
Парафиновые	71,5	63,4	58,0	72,4
нормальные	30,5	29,9	32,5	39,3
изостроения	41,0	33,5	25,5	33,1
Нафтеновые	26,7	30,4	23,0	23,1
пятичленные	13,6	16,7	–	5,4
шестичленные	13,1	13,7	–	17,7
Ароматические	1,8	6,1	9,0	4,5
Октановое число фракции	54,5	55,8	57,2	42,0

Табл. 9. – УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ (% ПО МАССЕ) И ЦЕТАНОВЫЕ ЧИСЛА ФРАКЦИЙ 200–350 °С НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Углеводороды	Месторождение					
	Муравленковское	Самотлорское	Русское	Ванеганское	Мармовичское	Ладушкинское
Парафиновые	42,0	39,0	5,9	7,0	49,8	53,2
нормальные	–	18,0	–	–	18,2	18,6
изостроения	–	21,0	5,9	7,0	31,6	34,6
Нафтеновые	33,0	31,8	66,8	57,0	30,5	34,7
моноциклические	14,3	12,1	7,2	11,4	16,7	21,8
бициклические	10,4	10,3	20,2	23,0	8,6	7,5
трициклические	4,8	5,0	26,3	15,7		
тетрациклические	3,1	3,5	9,9	5,6	5,2	5,4
пентациклические	0,4	0,9	2,3	1,3		
гексациклические	–	–	0,9	–		
Ароматические (включая сераорганические)	25,0	29,2	27,3	36,0	19,4	11,0
бензольные	16,3	19,9	–	25,8	12,4	7,1
нафталиновые	7,2	7,7	–	3,4	6,1	3,6
фенантреновые	0,6	1,6		0,9	0,9	0,3
тиофеновые	0,9			0,9		
Цетановое число фракции	56	51	34	38	55	61

Табл. 10 – ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ (% ПО МАССЕ) И ИНДЕКСЫ ВЯЗКОСТИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ВЫШЕ 500 °С НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Углеводороды	Месторождение					
	Муравленковское	Самотлорское	Русское (фракция > 470 °С)	Ванеганское	Мармовичское	Ладушкинское
Парафиновые (нормальные)	7,3	4,2	1,3	0,1	11,9	14,5
Нафтеновые	12,8	11,4	30,2	8,0	11,6	36,3
Ароматические	37,9	32,9	39,5	27,2	43,9	44,5
моноциклические	14,0	8,0	16,3	14,0	17,9	26,9
бициклические	10,9	5,8	5,4	4 4	10,1	8,6
полициклические	13,0	19,1	17,8	8,8	15,9	9,0
Смолистые и сернистые соединения	33,0	42,7	25,0	57,7	29,0	4,7
Асфальтены	9,0	8,8	4,0	7,0	3,6	–
Индекс вязкости фракции (смесь нафтеновых и ароматических углеводородов) . .	96	90	83,5	73	70	94

вые – этилен, пропилен, бутадиен; ацетилен (см. также *Нефтехимия, Основной органический синтез*).

Истощение ресурсов Н., рост цен на нее и др причины вызвали интенсивный поиск заменителей жидких топлив (см *Альтернативные топлива*).

Лит Наметкин С С, Химия нефти, М, 1955, Нефти СССР Справочник, под ред З В Дриацкой, М А Мхчиян, Н М Жмыховой, т 1–4, М, 1971–74, Губкин И М, Учение о нефти, 3 изд, М, 1975, Нефти и газы месторождений зарубежных стран Справочник, под ред В И Высоцкого и А Н Гусевой, М, 1977, Хант Д, Геохимия и геология нефти и газа, пер с англ, М, 1982, Камьянов В Ф, Аксенов В С, Титов В И, Гетероатомные компоненты нефтей, Новосиб, 1983, Полякова А А, Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений, М, 1983, Петров А А, Углеводороды нефти, М, 1984, Химия нефти, под ред З И Сюняева, Л, 1984, Геодекян А А, Забанбарх А, Геология и размещение нефтегазовых ресурсов в Мировом океане, М, 1985, Эрих В Н, Расина М Г, Рудин М Г, Химия и технология нефти и газа, 3 изд, Л, 1985, Справочник нефтепереработчика, под ред Г А Ластовкина, Е Д Радченко и М Г Рудина, Л, 1986, Горная энциклопедия т 3, М, 1987, 452–484, Нефть СССР (1917–1987), под ред В А Динкова, М, 1987, Химия нефти и газа, под ред В А Проскурякова, А Е Драбкина, Л, 1989

Э Ф Каминский, Н М Жмыхова, М А Мхчиян

НЕФТЯНЫЕ МАСЛА (минер масла), продукты переработки высококипящих (300–600 °С) нефтяных фракций, представляют собой жидкие смеси парафиновых, нафтеновых, ароматич. и нафтено-ароматич. углеводородов, а также их гетеропроизводных, содержащих S, N, O и нек-рые металлы (V, Ni, Fe, Cu и др) Вязкость разл углеводородов колеблется от 2–3 до 600–1100 мм^2/с (при 100 °С). Сложность смесей исключает возможность разделения Н м. на индивидуальные углеводороды Поэтому о хим. составе Н. м. судят по содержанию в них отдельных групп углеводородов. Групповой углеводородный состав средней (отгоняется 50% по объему) фракции одного из типичных Н. м. (% по объему).

Парафиновые углеводороды	
нормальные	13,7
изостроения	8,3
Нафтеновые углеводороды	
моноциклические	18 4
бициклические	9,9
три- и полициклические	16,5
Ароматические углеводороды (моноциклические)	10,5
Нафтено-ароматические углеводороды	
бициклические	8,1
трициклические	6,6
полициклические	8,0

Содержание др соединений (% по массе). сераорганических – от сотых долей до 5–7 (в расчете на S); азотистых – не более 0,5 (в расчете на N); металлоорганических – до 0,01

Хим. состав Н. м. обычно тем сложнее, чем выше их плотность и вязкость, т. к. с увеличением мол. массы углеводородов резко возрастает число их изомеров. В общем случае содержание отдельных групп углеводородов и иных соед. в Н. м. определяется природой нефтяного сырья, глубиной и способом очистки от высших (начиная с C_{10}) алифатич предельных углеводородов (см *Депарафинизация*) и от смолистых продуктов.

По способам произ-ва Н м. делятся на дистиллятные, остаточные и компаундированные, получаемые соотв дистилляцией мазутов, удалением нежелат компонентов из гудронов или смешением дистиллятных и остаточных; по областям применения – на *белые масла, изоляционные масла, консервационные масла, смазочные масла* Для придания необходимых эксплуатационных св-в в Н м добавляют спец в-ва (см *Присадки к смазочным материалам*) На основе Н м без присадок получают *гидравлические жидкости, пластичные смазки, смазочно-охлаждающие жидкости, технологические смазочные материалы* Мировое произ-во 30–35 млн т/год.

Лит Гольдберг Д О, Крейн С Э, Смазочные масла из нефтей восточных месторождений, М, 1972, Казакова Л П, Крейн С Э, Физико-химические основы производства нефтяных масел, М, 1978, Гуреев А А, Фукс И Г, Лашхи В Л, Химмотология, М, 1986, с 206–77

А В Виленкин

НЕФТЯНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ (нефрасы), бензиновые и керосиновые нефтяные фракции, а также нек-рые ароматич углеводороды. Н р широко применяют в резиновой, лакокрасочной, лесохим, легкой, пищевой и др отраслях пром-сти и, кроме того, в машиностроении для мойки и обезжиривания металлич. пов-стей.

Среди нефтяных фракций различают Н. р. низкокипящие (выкипают до 150 °С – бензиновые р-рители) и высококипящие (>150 °С – керосиновые р-рители) В зависимости от преимуществ содержания углеводородов определенного типа Н р классифицируют по группам: парафиновые (П), изопарафиновые (И), нафтеновые (Н), ароматические (А), смешанные (С) По содержанию ароматич углеводородов (% по массе) группы Н р подразделяют на подгруппы: 0 – менее 0,1; 1-я – 0,1–0,5, 2-я – 0,5–2,5, 3-я – 2,5–5,0; 4-я – 5–25, 5-я – 25–50

Маркировка Н р. включает обозначение группы, номер подгруппы, ниж и верх. пределы выкипания продукта Напр, Н р парафиновый, содержащий 2,5–5,0% ароматич углеводородов и выкипающий в пределах 30–80 °С, обозначают нефрас-П3-30/80 Ниже приведены регламентированные обозначения и традиционные (прежние) наименования нек-рых Н р

Условное обозначение	Прежнее наименование
Нефрас П4-30/80	Петролейный эфир
Нефрас-А-125/160 Нефрас-А-110/195	Сольвент нефтяной
Нефрас-С2-80/120 Нефрас-С3-80/120	Бензин-растворитель для резиновой пром-сти (бензин «галоша»)
Нефрас С4-50/170	для промышленно-техн целей (нефрас-С-50/170)
Нефрас-С4-155/200	для лакокрасочной пром-сти (уайт-спирит)
Нефрас С3-70/85	экстракционный

Наиб распространены нефрас-А-63/75 и нефрас-А-65/75 (узкая гексановая фракция дезароматизир. бензина каталитич риформинга); нефрас-С2-80/120 (легкокипящая фракция дезароматизир. бензина каталитич. риформинга), нефрас-С3-80/120 (бензин прямой перегонки малосернистых нефтей)

К Н р. относят также индивидуальные ароматич. углеводороды нефтяной толуол (получают при каталитич. риформинге и пиролизе нефтяных фракций); нефтяной техн. ксилол (смесь *о-*, *м-* и *п*-ксилолов с этилбензолом, получают при ароматизации нефтяных фракций).

Лит Топлива, смазочные материалы, технические жидкости Ассортимент и применение Справочное издание, под ред В М Школьникова, М, 1989, с 384–390

В Г Спиркин

НЕФТЯНЫЕ СМОЛЫ, высокомол. гетероатомные компоненты нефти, р-римые в низкокипящих насыщ углеводородах. Твердые или высоковязкие аморфные малолетучие в-ва

черного или бурого цвета; среднечисленная мол. м. 400–1500; т. размягч. в инертной атмосфере 35–90 °С; плотн. ок. 1 г/см^3; μ (10,0–15,0)·10^{-30} Кл·м; ε 2.

Содержание Н. с. в нефтях колеблется от 1 до 20% по массе. Элементный состав (%): С (78–88), Н (8–10), S (1–10), О (1–8), N (до 2); в микроскопич. кол-вах присутствуют V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr, Na, Ca, Mo, Al и *др. металлы*, входящие в состав металлокомплексных соед., напр. металлопорфиринов. Н. с. в основном состоят из соед., содержащих конденсир. ароматич., нафтеновые и гетероциклич. фрагменты. Наиб. характерные заместители в циклах – алкильные, алкенильные (C_7–C_{12}), карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, сульфидные, меркапто- и аминогруппы.

Н. с. на воздухе легко окисляются при низких т-рах; в инертной атмосфере при 260–300 °С теряют р-римость в алканах и превращ. в т. наз. вторичные асфальтены.

Между Н. с., нефтяными маслами и асфальтенами существует генетич. связь (см. *Асфальтены*). В процессе фракционирования тяжелых нефтяных остатков коагуляцией в легких углеводородах масла и смолы остаются в р-ре; далее их разделяют адсорбционными и коагуляционными методами, высоковакуумной и азеотропной дистилляцией, селективной экстракцией.

Н. с. – связующие компоненты при изготовлении линолеума и асбесто-смоляных плиток, поверхностно-активные компоненты в холодных битумных мастиках, добавки, улучшающие пластич. и адгезионные св-ва битумов, пластификаторы, антиоксиданты, антисептики. Осн. часть Н. с. перерабатывается в составе нефтей или тяжелых нефтяных остатков.

Лит.: Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И., Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальты, М., 1979; Поконова Ю. В., Химия высокомолекулярных соединений нефти, Л., 1980; Химия нефти, под ред. З. И. Сюняева, Л., 1984. *А. А. Батурин.*

НЕЭМПИРИ́ЧЕСКИЕ МЕ́ТОДЫ квантовой химии, методы *приближенного решения ур-ния Шрёдингера* для атомов, молекул, кристаллов, позволяющие найти их энергетич. уровни и волновые ф-ции без привлечения к.-л. эксперим. данных. Др. назв. – методы *ab initio* (лат. – с самого начала). Н. м., в принципе, дают квантовомех. описание состояний системы, исходя только из заданного числа электронов в ней, числа и зарядов ядер. Как правило, расчеты молекул в рамках Н. м. выполняются в *адиабатическом приближении*, т. е. раздельно решается т. наз. электронная задача – определение энергий и волновых ф-ций электронов (электронных состояний) при фиксир. положениях ядер в пространстве, и ядерная задача – расчет энергий и волновых ф-ций ядер в поле, создаваемом электронами в данном состоянии.

Н. м. служат для решения разл. задач и могут иметь разную форму. Напр., для расчета дипольного момента, энергии электронного возбуждения или распределения электронной плотности в молекуле при равновесной конфигурации ядер достаточно решить лишь электронную задачу. Определение равновесной конфигурации ядер молекулы требует поиска минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), к-рый производят по точкам, т. е. многократно решают электронную задачу для разл. конфигураций ядер. Для изучения динамики элементарного акта хим. р-ции необходимо не только найти ППЭ, но и решить ядерное ур-ние Шрёдингера для взаимодействующих молекул.

Наиб. полный расчет производят по след. схеме. Определяются электронные состояния, подлежащие исследованию, и для каждого состояния (или для системы состояний) задаются орбитали, образующие базис *ЛКАО-приближения*. Выделяется набор геом. конфигураций ядер молекулы, для к-рых надо выполнить расчет электронной энергии и волновых ф-ций. Напр., для расчета энергии диссоциации HCl надо решить электронную задачу как минимум для двух расстояний между атомными ядрами – равновесного и достаточно большого. В ходе расчетов набор геом. конфигураций ядер может изменяться, напр. при поиске равновесных конфигураций изомеров или переходных состояний (см. *Активированного комплекса теория*).

Для каждой из ядерных конфигураций рассчитываются *молекулярные интегралы*, позволяющие использовать к.-л. из *молекулярных орбиталей методов* для оценки энергии каждого из электронных состояний и нахождения мол. орбиталей молекулы. Далее с помощью *вариационных методов* или методов *возмущений теории* эти данные уточняются с учетом согласованности движения электронов (электронной корреляции). Как правило, для этого используют *валентных связей метод* или *конфигурационного взаимодействия метод*, однако разрабатываются и др. подходы. Полученные многоэлектронные волновые ф-ции позволяют рассчитать св-ва молекул, напр. дипольный или квадрупольный момент, поляризуемость, матричные элементы операторов, отвечающие электронным *квантовым переходам*.

После выполнения указанных расчетов для каждого из электронных состояний молекулы находят равновесную геом. конфигурацию ядер по полученным точкам на ППЭ и определяют аналит. вид ППЭ, напр. в виде модельных потенциалов Морса для двухатомных молекул (см. *Межмолекулярные взаимодействия*). Аналогичным образом строят и поверхности, отвечающие зависимости св-в молекулы от конфигурации ядер.

Для каждого электронного состояния ППЭ определяет потенциал, в к-ром движутся ядра. Решая с каждой из ППЭ ядерное ур-ние Шрёдингера (вариац. методом или методами теории возмущений), находят колебательно-вращат. энергетич. уровни и отвечающие им волновые ф-ции для данного электронного состояния. Полученные результаты позволяют определить полную картину энергетич. состояний молекулы как целого, т. е. все ее электронно-колебательно-вращат. состояния и соответствующие волновые ф-ции и, как следствие, средние значения и матричные элементы операторов физ. св-в. Найденные св-ва молекул м. б. использованы для расчета макросвойств в-ва методами статистич. термодинамики, когда эксперим. изучение практически невозможно (напр., для определения теплоемкости плазмы).

Изложенная схема применения Н. м. довольно условна и допускает существ. отклонения. Напр., электронные состояния молекулы часто рассчитывают только методом мол. орбиталей, а ядерное движение – решением задачи о малых колебаниях вблизи равновесной ядерной конфигурации. При вычислении и анализе св-в молекул также вводят разл. приближения. Наиб. часто расчет считается выполненным с использованием Н. м., если в нем получена оценка ППЭ только в к.-л. ограниченной области изменения геом. конфигурации ядер молекулы. Полный анализ мол. системы с помощью Н. м. громоздок, т. к. требует описания всех изомеров и конформеров данного соединения. Это делают лишь в тех случаях, если на ППЭ имеется большое число минимумов, разделенных невысокими барьерами, четко выраженные долины или др. особенности (см. *Нежесткие молекулы*). При использовании Н. м. необходимо учитывать факторы, определяющие точность расчета и точность воспроизведения эксперим. данных, поэтому назв. «неэмпирические» в существ. мере условно. Нередко схему расчета по Н. м. выбирают именно на основании хорошего согласия расчетных св-в с эксперим. значениями (напр., для дипольных моментов молекул).

В настоящее время Н. м. позволяют изучать особенности строения и взаимного расположения ППЭ, механизм р-ций, взаимод. молекулы с электромагн. излучением, постоянными или переменными внеш. воздействиями (напр., со стороны р-рителей). Наиб. распространено применение Н. м. для малых молекул, для к-рых эти методы позволяют подчас получить практически полное описание с точностью, близкой или даже превосходящей экспериментальную. Развитие вычислит. техники позволяет проводить неэмпирич. исследование все более сложных систем, напр. аминокислот или их комплексов. Однако для последоват. анализа выделенного класса родственных соед. целесообразнее использовать методы, учитывающие их специфику. Обычно молекулы большого размера описывают с по-

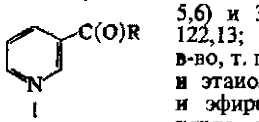
мощью *полуэмпирических методов* квантовой химии либо др. методов моделирования хим. систем.

Лит. см. при статьях *Квантовая химия, Молекулярных орбиталей методы.*

В. И. Пупышев.

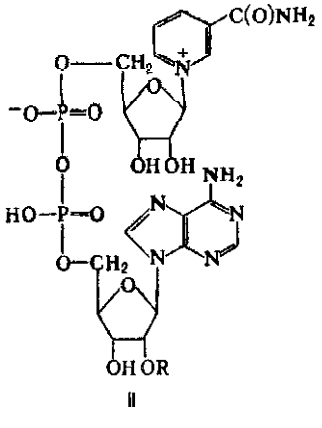
НИАЦИ́Н (витамин РР, от англ. pellagra preventing – предупреждающий пеллагру), группа биологически активных соед., включающая *никотиновую кислоту* и ее производные. Наиб. распространены в природе сама к-та и ее амид, обладающие одинаковой витаминной активностью.

Никотиновая к-та (мол. м. 123,11; ф-ла I, R = OH) – бесцв. кристаллич. в-во, т. пл. 236–237 °С. Водный р-р имеет максимумы поглощения при 261,5 нм ($\varepsilon = 3{,}1 \cdot 10^3$ при pH 5,6) и 385 нм. Никотинамид (мол. м. 122,13; I, $R = NH_2$) – бесцв. кристаллич. в-во, т. пл. 128–131 °С; хорошо раств. в воде и этаноле, плохо – в хлороформе, ацетоне и эфире. Для водного р-ра максимумы поглощения при 261,5 нм ($\varepsilon = 2{,}85 \cdot 10^3$ при pH 5,72) и 300 нм. Оба соед. весьма устойчивы при хранении и выдерживают нагревание в водных р-рах при 120 °С. В р-рах к-т и щелочей никотинамид превращ. в никотиновую к-ту.



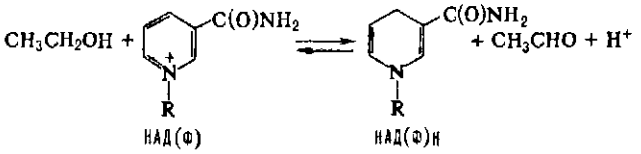
I

Биол. роль никотиновой к-ты и никотинамида обусловлена их участием в биосинтезе никотинамидных коферментов (коферментных форм Н.): никотинамидадеининнуклеотида (НАД; II, R = H) и никотинамидадеининдинуклеотидфосфата [НАДФ; II, $R = PO(OH)_2$]. НАД и НАДФ – коферменты многочисленных (более 100) дегидрогеназ, функционирующих на начальных этапах биол. окисления самых разнообразных соед.: углеводов, аминокислот, жирных к-т и др. Среди них ферменты гликолиза (*глицеральдегидфосфатдегидрогеназа, лактатдегидрогеназа*), пентозофосфатного цикла окисления углеводов (глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназа, 6-фосфоглюконатдегидрогеназа), цикла трикарбоновых к-т (малат- и изоцитратдегидрогеназы) и др.



II

В катализируемых этими ферментами окислит.-восстановит. р-циях НАД и НАДФ играют роль промежут. акцепторов и переносчиков электронов и атомов водорода. Механизм переноса сводится к обратимому восстановлению пиридинового кольца в молекуле никотинамидных коферментов, напр.:



R – остаток кофермента

В результате таких р-ций НАД и НАДФ переходят в восстановленное состояние – НАДН и НАДФН. Когда последние выступают в качестве доноров электронов и протона, эти превращ. протекают в обратном направлении. Образование НАД(Ф)Н осуществляется стереоспецифично.

Функцион. различие между двумя коферментными формами состоит в том, что НАДН, как правило, служит поставщиком электронов в цепь биол. окисления, сопряженного с *окислительным фосфорилированием*, т. е. с процессами аккумуляции энергии в форме АТФ; НАДФН служит донором водорода при биосинтезе жирных к-т и стеринов с участием ацетил-кофермента А; восстановит. аминировании кетокислот с образованием из них аминокислот (напр., глутаминовой к-ты из α-кетоглутаровой); восстановлении рибозы до дезоксирибозы; образовании восстановленных форм фолиевой к-ты (ди- и тетрагидрофолата; см. *Фолацин*); восстановлении *глутатиона* и метгемоглобина; в разл. р-циях гидроксилирования и др. Кроме того, никотинамидным коферментам принадлежит важная роль в генерировании H^+ при секреции соляной к-ты в желудке.

Наряду с коферментными ф-циями, выполняемыми в составе дегидрогеназ, НАД является также аллостерич. регулятором (регуляторные ф-ции обусловлены воздействием на участки фермента, не входящие в активный центр) активности ряда ключевых ферментов энергетич. обмена; донором остатка аденилловой к-ты при репарации (восстановлении) разрывов фосфодиэфирных связей в цепях ДНК, осуществляемой ДНК-лигазой; регулятором синтеза и репликации (самовоспроизведении) ДНК и др.

Биосинтез никотинамидных коферментов осуществляется в организме человека и животных из никотиновой к-ты и никотинамида с участием АТФ. В своб. виде никотиновая к-та и никотинамид в животных тканях присутствуют в незначит. кол-ве. Почти весь присутствующий в организме Н. находится в виде остатка никотинамида, включенного в состав молекул никотинамидных коферментов. Конечные продукты обмена Н. в организме, в виде к-рых они гл. обр. выводятся с мочой, – N-метилникотиновая к-та (тригонеллин), никотинилглицин (никотинуровая к-та), N-метилникотинамид, N-*оксид никотинамида* и др.

В отличие от большинства др. витаминов Н. может частично образовываться в организме в результате эндогенного синтеза из триптофана. При этом из 60 мг L-триптофана образуется 1 мг никотиновой к-ты. Потребность человека (и животных) в этом витамине принято выражать в ниациновых эквивалентах: 1 такой эквивалент равен 1 мг никотиновой к-ты или 60 мг L-триптофана. Кол-во Н., образующегося в организме человека, невелико, и основная его часть должна поступать с пищей. Потребность здорового человека в Н. составляет 6,5 мг на 1000 ккал (4187 кДж) энергозатрат или 15–25 мг никотиновой к-ты в сутки. Потребность в витамине возрастает при тяжелой физич. работе, беременности и кормлении, приеме нек-рых лек. ср-в (напр., сульфаниламидных препаратов, антибиотиков).

При недостаточном поступлении в организм Н. наблюдаются вялость, апатия, быстрая утомляемость, головокружение, бессонница, сердцебиение, бледность и сухость кожи, пониж. сопротивляемость к инфекц. заболеваниям. При глубоком дефиците Н. развивается пеллагра – тяжелое заболевание с поражением желудочно-кишечного тракта, кожи, центр. и периферич. нервной системы.

Для профилактики ниациновой недостаточности проводится обогащение муки никотиновой к-той (вместе с витаминами B_1 и B_2). Источником Н. для человека служат мясо (4–18 мг на 100 г продукта), печень (7–47), крупы (напр., в гречневой 4), хлеб грубого помола. Очень высоко содержание Н. в дрожжах (в сухих пекарских 25–50, в сухих пивных 34–93) и сушеных грибах. Овощи более бедны ниацином (0,5–2,5). Также мало Н. в молоке (0,1–0,5), но с учетом содержания триптофана оно является хорошим источником ниациновых эквивалентов. В растит. продуктах значит. доля Н. представлена никотиновой к-той, в продуктах животного происхождения – никотинамидом, остаток к-рого входит в состав молекул никотинамидных коферментов. Консервирование, замораживание и сушка мало влияют на содержание Н. в пищ. продуктах. Тепловая обработка (варка, жарение) снижают его содержание на 15–20%.

Никотиновую к-ту (и никотинамид после его гидролиза до никотиновой к-ты) определяют колориметрически по окрашиванию, образующемуся при ее взаимод. с бромцианом и ароматич. амином (напр., с анилином), а также микробиологически – с помощью Lactobacillus arabinosus. НАД

и НАДФ определяют флуориметрически по флуоресцирующему соед., образующемуся при их взаимод. в щелочной среде с ацетоном или метилэтилкетоном. Восстановленные формы кофермента м. б. определены спектрофотометрически по характерному интенсивному поглощению при 340 нм. Раздельное определение НАД и НАДФ осуществляют с использованием очищенных апоферментов алкогольдегидрогеназы, к-рая активна в присут. НАД и НАДН, и глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы, к-рая функционирует только в присут. НАДФ и НАДФН.

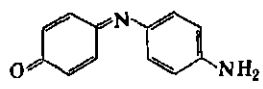
Н., чаще всего в форме никотинамида, входит в состав большинства поливитаминных препаратов, к-рые используют для профилактики полигиповитаминозов и оптимизации витаминной обеспеченности разл. групп населения.

О пром. получении Н. см. *Никотиновая кислота.*

Лит.: Халмурадов А. Г., в кн.: Экспериментальная витаминология, Минск, 1979, с. 411-37; Hankes L. V., в кн.: Handbook of vitamins. Nutritional, biochemical and clinical aspects, N. Y.-Basel, 1984, p. 329-78. *В. Б. Спиричев.*

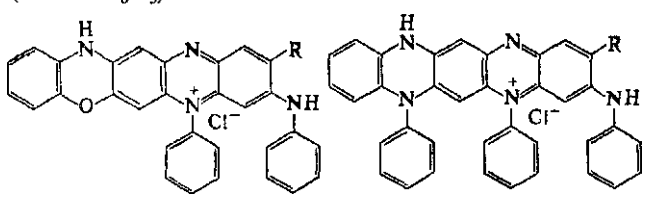
НИГРОЗИ́НЫ, группа черных *азиновых красителей.*

Спирторастворимый Н. получают: нагреванием смеси анилина, его гидрохлорида и нитробензола с чугунной стружкой при 170–180 °С (нигрозиновая плавка); нагреванием *п*-нитрофенола с анилином, его гидрохлоридом и небольшим кол-вом железа при 170–180 °С. В первом способе анилин сначала окисляется нитробензолом в *п*-хинонимин, а нитробензол восстанавливается чугунной стружкой в фенилгидроксиламин, к-рый перегруппировывается в *п*-аминофенол. *п*-Хинонимин и *п*-аминофенол реагируют с анилином с образованием индоанилина (ф-ла **I**), к-рый



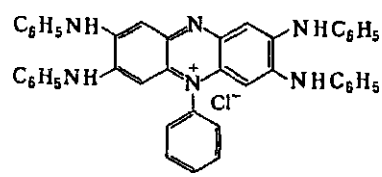
I

вступает затем в обычные для хининиминовых красителей р-ции с образованием сложной смеси красителей от красновато- до синевато-черных оттенков в зависимости от длительности процесса. Главная составная часть красновато-черных Н.- соед. с оксазиновыми и диазиновыми кольцами (ф-лы *II* и *III*; R = H). В синевато-черных Н. содержатся аналогичные структуры, несущие фениламиногруппы (R = NHC_6H_5).



II *III*

Наряду с этими красителями в Н. содержится большое кол-во *тетрафениламинопроизводного* N-фенилфеназония (*IV*), одного из компонентов индулинов.



IV

Спирторастворимый Н.–синевато-черный порошок, не раств. в воде; применяют для крашения пластмасс, дерева, изготовления спиртовых лаков, в микроскопии.

Жирорастворимый Н.–основание спирторастворимого Н.; получают обработкой последнего 40%-ным водным р-ром NaOH при нагр.; применяют для изготовления сапожных кремов, краски для лент пишущих машин, типографских красок. При сульфировании спирторастворимого Н. 100%-ной H_2SO_4 при 120–130 °С получают *водорастворимый* Н.–кислотный краситель для кожи, шерсти, шелка (прочность окрасок на тканях невысокая), его используют также в составе чернил, лаков для обоев и цветных бумаг.

Лит.: Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984. *С. И. Попов.*

НИГРО́Л (от лат. niger – черный и oleum – масло), устаревшее назв. неочищенных остаточных нефтяных масел. Выпускают Н. двух сортов: летний – остаток прямой перегонки нефти (вязкость 32–35 $мм^2/с$ при 100 °С), зимний – смесь асфальтового гудрона с маловязким дистиллятным маслом (20 $мм^2/с$ при 100 °С). Н. содержит обычно значит. кол-во смолисто-асфальтеновых в-в, склонных к глубокому окислению при повыш. т-рах, что приводит к ухудшению эксплуатац. св-в и необходимости частой смены масла. Области применения: смазывание тихоходного малонагруженного пром. оборудования (лебедки, крупногабаритные открытые редукторы, планетарные зубчатые передачи грузоподъемных кранов, экскаваторов и др. машин и механизмов); приготовление антифрикционных смазок и гипоидных масел (см. *Трансмиссионные масла*).

Лит.: Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, 2 изд., М., 1978, с. 143. *А. В. Виленкин.*

НИЗИ́Н, пептидный антибиотик, образуемый микроорганизмом Streptococcus lactis. Полипептидная цепь Н. включает 29 аминокислотных остатков, в т. ч. не встречающихся в белках. Среди последних – остаток лантионина $S[CH_2CH(NH_2)COOH]_2$, 4 остатка 3-метиллантионина и 3 остатка 2,3-ненасыщенных аминокислот (2 остатка дегидроаланина и остаток 3-метилдегидроаланина). Нек-рые аминокислотные остатки (аланин в положении 3,2-аминомасляная в составе 3-метиллантионина) имеют D-конфигурацию.

Н. подавляет in vitro мн. грамположит. бактерии (стафилококки, стрептококки и др.), ряд кислотоустойчивых бактерий (напр., M. tuberculosis), в т. ч. многие спорообразующие бактерии. Противомикробная активность Н. обусловлена высокой реакц. способностью остатков непредельных аминокислот, к-рые взаимод. с группами SH ферментов. В структурном отношении Н. близок ряду пептидных антибиотиков – субтилину, циннамицину и дюрамицину. Препараты Н. используют в ряде стран в качестве пищ. консерванта. *П. Д. Решетов.*

НИКЕЛЬ (от нем. Nickel – имя горного духа, по поверью, вводившего в заблуждение горняков; лат. Niccolum) Ni, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 28, ат. м. 58,69. Прир. Н. состоит из пяти изотопов; ^{58}Ni (67,88%), ^{60}Ni (26,23%), ^{61}Ni (1,19%), ^{62}Ni (3,66%) и ^{64}Ni(1,04%). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $3s^23p^63d^84s^2$; степени окисления +2, редко +1, +3 и +4; энергии ионизации $Ni^0 \rightarrow Ni^+ \rightarrow Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ 7,634, 18,153 и 35,17 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,80; атомный радиус 0,124 нм, ионный радиус (в скобках указаны координац. числа) Ni^{2+} 0,069 нм (4), 0,077 нм (5), 0,083 нм (6).

Среднее содержание Н. в земной коре $8 \cdot 10^{-3}$% по массе, в воде океанов 0,002 мг/л. Известно ок. 50 минералов Н., из них важнейшие: пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$, миллерит NiS, гарниерит $(Ni,Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_{10} \cdot 4H_2O$, ревдинскит (непуит) $(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$, никелин NiAs, аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. В основном Н. добывают из сульфидных медно-никелевых руд (Канада, Австралия, Юж. Африка) и из силикатно-окисленных руд (Новая Каледония, Куба, Филиппины, Индонезия и др.). Мировые запасы Н. на суше оцениваются в 70 млн. т.

Свойства. Н.–серебристо-белый металл. Кристаллич. решетка гранецентрир. кубическая, $a = 0,35238$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$. Т. пл. 1455 °С, т. кип. 2900 °С; плотн. 8,90 г/$см^3$; C_p^0 26,1 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 17,5 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 370 кДж/моль; S_{298}^0 29,9 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара для твердого Н. $\lg p(гПа) = 13,369 - 23013/T + 0,520 \lg T + 0,395T$ (298–1728 К), для жидкого $\lg p(гПа) = 11,742 - 20830/T + 0,618 \lg T$ (1728–

3170 К); температурный коэф. линейного расширения $13,5 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ (273–373 К); теплопроводность 94,1 Вт/(м × × К) при 273 К, 90,9 Вт/(м·К) при 298 К; γ 1,74 Н/м (1520 °С); ρ $7,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, температурный коэф. ρ $6,75 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$ (298–398 К); ферромагнетик, точка Кюри 631 К. Модуль упругости 196–210 ГПа; $\sigma_{раст}$ 280–720 МПа; относит. удлинение 40–50%; твердость по Бринеллю (отожженного) 700–1000 МПа. Чистый Н.– весьма пластичный металл, хорошо обрабатывается в холодном и горячем состоянии, поддается прокатке, волочению, ковке.

Н. химически малоактивен, но тонкодисперсный порошок, полученный восстановлением соединений Н. водородом при низких т-рах, пирофорен. Стандартный электродный потенциал Ni^0/Ni^{2+} — 0,23 В. При обычных т-рах Н. на воздухе покрывается тонкой защитной пленкой *никеля оксида*. Не взаимод. с водой и влагой воздуха. При нагр. окисление Н. с пов-сти начинается при ~ 800 °С. С соляной, серной, фосфорной, фтористоводородной к-тами Н. реагирует очень медленно. Практически на него не действуют уксусная и др. орг. к-ты, особенно в отсутствие воздуха. Хорошо реагирует с разб. HNO_3, конц. HNO_3 пассивируется. Р-ры и расплавы щелочей и карбонатов щелочных металлов, а также жидкий NH_3 на Н. не действуют. Водные р-ры NH_3 в присут. воздуха корродируют Н.

Н. в дисперсном состоянии обладает большой каталитич. активностью в р-циях гидрирования, дегидрирования, окисления, изомеризации, конденсации. Используют либо скелетный Н. (никель Ренея), получаемый сплавлением с Al или Si с послед. выщелачиванием щелочью, либо Н. на носителе.

Н. поглощает H_2 и образует с ним твердые р-ры. Гидриды NiH_2 (устойчив ниже 0 °С) и более стабильный NiH получены косвенными путями. Азот почти не поглощается Н. вплоть до 1400 °С, р-римость N_2 в металле 0,07% при 450 °С. Компактный Н. не реагирует с NH_3, дисперсный при 300–450 °С образует с ним нитрид Ni_3N.

Расплавленный Н. растворяет С с образованием карбида Ni_3C, к-рый при кристаллизации расплава разлагается с выделением графита; Ni_3C в виде серо-черного порошка (разлагается при ~450 °С) получают науглероживанием Н. в атмосфере СО при 250–400 °С. Дисперсный Н. с СО дает летучий *никеля тетракарбонил* $Ni(CO)_4$. При сплавлении с Si образует силициды; Ni_5Si_2, Ni_2Si и NiSi плавятся конгруэнтно соотв. при 1282, 1318 и 992 °С, Ni_3Si и $NiSi_2$ – инконгруэнтно соотв. при 1165 и 1125 °С, Ni_3Si_2 разлагается, не плавясь, при 845 °С. При сплавлении с В дает бориды: Ni_3B (т. пл. 1175 °С), Ni_2B (1240 °С), Ni_3B_2 (1163 °С), Ni_4B_3 (1580 °С), NiB_{12} (2320 °С), NiB (разлагается при 1600 °С). С парами Se Н. образует селениды: NiSe (т. пл. 980 °С), Ni_3Se_2 и $NiSe_2$ (разлагаются соотв. при 800 и 850 °С), Ni_6Se_5 и $Ni_{21}Se_{20}$ (существуют только в твердом состоянии). При сплавлении Н. с Te получают теллуриды: NiTe и $NiTe_2$ (между ними образуется, по-видимому, широкая область твердых р-ров) и др.

С парами фосфора Н. образует фосфиды: Ni_5P_2 и Ni_2P с т. пл. соотв. 1180 и 1110 °С, а также Ni_3P, разлагающийся по перитектич. р-ции при 970 °С. Известны также высшие фосфиды NiP_3, NiP_2 и др., разлагающиеся при нагр. с отщеплением Р и образованием Ni_2P. Н. сплавляется с As и Sb. Известно 5 арсенидов Н.; Ni_5As_2 и NiAs плавятся конгруэнтно соотв. при 998 и 964 °С. Моноарсенид NiAs кристаллизуется в гексагон. решетке (a = 0,3963 нм, c = 0,5049 нм, z = 2, пространств. группа $P6_3/mmc$). Диарсенид $NiAs_2$ (минерал раммельсбергит) образует две модификации ромбич. сингонии; при нагр. диссоциирует на As и NiAs.

Безводные соли Н. большей частью желтые, гидратированные – зеленые. О важнейших солях Н. см. *Никеля галогениды*, *Никеля сульфат* и др. Фосфат $Ni_3(PO_4)_2$ – желтое аморфное или кристаллич. в-во; кристаллич. решетка моноклинная (a = 0,5830 нм, b = 0,4700 нм, c = 1,0107 нм, β = = 91,22°, пространств. группа $P2_1/c$); т. пл. 1350 °С; плотн. 4,38 г/см³; дает октагидрат зеленого цвета, к-рый обезвоживается при 110–260 °С с промежут. образованием гепта- и дигидрата; р-римость в воде 0,068% при 20 °С; компонеит

катализаторов, термостойких лакокрасочных покрытий, октагидрат – термочувствит. пигмент. Пирофосфат $Ni_2P_2O_7$ – желтые кристаллы с моноклинной решеткой (a = = 1,3093 нм, b = 0,8275 нм, c = 0,8974 нм, β = 104,94°, z = 8, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 4,09 г/см³; ок. 600 °С переходит в другую моноклинную модификацию; т. пл. 1395 °С; образует гептагидрат; не раств. в воде, к-тами разлагается; пигмент для лаков и красок.

Арсенат $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ – зеленые кристаллы; р-римость в воде 0,022%; к-тами разлагается; выше 200 °С обезвоживается, при ~ 1000 °С разлагается; катализатор получения твердого мыла.

Силикат Ni_2SiO_4 – светло-зеленые кристаллы с ромбич. решеткой; плотн. 4,85 г/см³; разлагается, не плавясь, при 1545 °С; в воде не раств.; минер. к-тами медленно разлагается при нагревании. Алюминат $NiAl_2O_4$ (никелевая шпинель) – голубые кристаллы с кубич. решеткой; т. пл. 2110 °С; плотн. 4,50 г/см³; не раств. в воде; медленно разлагается к-тами; катализатор гидрирования.

Важнейшие комплексные соед. Н.– аммины. Наиб. характерны гексааммины и акватетрамминны с катионами соотв. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Это голубые или фиолетовые кристаллич. в-ва, обычно раств. в воде, в р-рах ярко-синего цвета; при кипячении р-ров и при действии к-т разлагаются; образуются в р-рах при аммиачной переработке никелевых и кобальтовых руд.

При растворении $Ni(CN)_2$ в р-рах цианидов щелочных металлов образуются цианоникелаты $K_2[Ni(CN)_4]$ (желтый) и $K_4[Ni(CN)_6]$ (красный). При восстановлении $K_2[Ni(CN)_4]$ в аммиачных р-рах м.б. получены комплексы Ni(0) и Ni(I), напр. $K_4[Ni(CN)_4]$ (красный), $K_3[Ni(CN)_4]$ (светло-красный) и $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (фиолетово-красный), легко окисляющиеся на воздухе.

В комплексах Ni(III) и Ni(IV) координац. число Н. равно 6. Примеры – фиолетовый $K_3[NiF_6]$ и красный $K_2[NiF_6]$, образующиеся при действии F_2 на смеси $NiCl_2$ и KCl; сильные окислители. Из др. типов известны соли гетерополикислот, напр. $(NH_4)_6H_7[Ni(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$, большое число внутрикомплексных соед. Ni(II). См. также *Никельорганические соединения*.

Получение. Руды перерабатывают пиро- и гидрометаллургич. путем. Для силикатно-окисленных руд (не поддаются обогащению) используют либо восстановит. плавку с получением ферроникеля, к-рый далее подвергают продувке в конвертере с целью рафинирования и обогащения, либо плавку на штейн с серосодержащими добавками (FeS_2 или $CaSO_4$). Полученный штейн продувают в конвертере для удаления Fe, а затем дробят и обжигают, из образовавшегося NiO восстановит. плавкой получают металлический Н. Никелевые концентраты, получаемые при обогащении сульфидных руд, плавят на штейн с послед. продувкой в конвертере. Из медно-никелевого штейна после его медленного охлаждения флотацией выделяют концентрат Ni_3S_2, к-рый, аналогично штейнам из окисленных руд, обжигают и восстанавливают.

Один из путей гидропереработки окисленных руд – восстановление руды генераторным газом или смесью H_2 и N_2 с послед. выщелачиванием р-ром NH_3 и CO_2 с продувкой воздуха. Р-р очищают от Со сульфидом аммония. При разложении р-ра с отгонкой NH_3 осаждается гидроксокарбонат Н., к-рый либо прокаливают и из образовавшегося NiO восстановит. плавкой получают Н., либо повторно раств. в р-ре NH_3 и после отгонки NH_3 из пульпы восстановлением H_2 получают Н. Др. путь – выщелачивание окисленной руды серной к-той в автоклаве. Из образовавшегося р-ра после его очистки и нейтрализации Н. осаждают сероводородом под давлением и полученный концентрат NiS перерабатывают подобно штейнам.

Гидропереработка сульфидных никелевых материалов (концентратов, штейнов) сводится к автоклавному окислит. выщелачиванию либо р-рами NH_3 (при низком содержании Со), либо H_2SO_4. Из аммиачных р-ров после отделения CuS Н. осаждают водородом под давлением. Для разделения Ni,

Co и Cu из аммиачных р-ров применяют также экстракц. способы с использованием, в первую очередь, хелатообразующих экстрагентов.

Автоклавное окислит. выщелачивание с получением сульфатных р-ров применяют как к обогащенным материалам (штейнам) с переводом Н. и др. металлов в р-р, так и к бедным пирротиновым Fe_7S_8 концентратам. В последнем случае окисляется преим. пирротин, что позволяет выделить элементарную S и сульфидный концентрат, переплавляемый далее на никелевый штейн.

Рафинирование Н. проводят обычно электролизом в сульфатных или сульфатно-хлоридных р-рах с очисткой электролита от Cu (цементацией на активном никелевом порошке), Fe и Co (их окислением и осаждением с помощью гидроксокарбоната Н.), Zn (ионным обменом) и т. д. Чистый Н. также получают (в виде порошка или дроби) термич. разложением карбонила.

Определение. Качественно Н. обнаруживают по образованию в аммиачной среде розовато-красного соед. с диметилглиоксимом, р-цией с рубеаиноводородной к-той $[NH_2C(S)C(S)NH_2]$ в слабокислой среде (сине-фиолетовое окрашивание) и др. Количественно Н. определяют путем осаждения диметилглиоксимом или электрогравиметрически, а также титрованием комплексонами, KCN, диметилглиоксимом, фотометрически. Применяют полярографич., эмиссионный, рентгеноспектральный флуоресцентный и атомно-абсорбционный методы.

Применение. В основном Н. используют как компоиент легированных сталей, жаростойких, сверхтвердых, магнитных, коррозионностойких и др. сплавов (см. *Никеля сплавы*). Металлический Н.–конструкц. материал для хим. аппаратуры и ядерных реакторов, для аккумуляторных электродов, материал покрытий на стали, чугуне, алюминии и др. металлах.

Н.–необходимый микроэлемент для млекопитающих и растений. В организме взрослого человека содержится 5–13,5 мг Н.

Н. обладает общетоксич. действием, а также вызывает заболевания иосоглотки, легких, злокачеств. новообразования, дерматиты, экземы. В атм. воздухе ПДК (среднесуточная) для металлического Н., его оксидов и сульфата 0,001 мг/м³, для р-римых солей в виде гидроаэрозоля 0,0002 мг/м³, в воздухе рабочей зоны ПДК 0,005 мг/м³. Для металлического Н. ПДК в воде 0,1 мг/л, в почве 3,0 мг/кг.

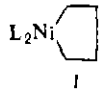
Мировое произ-во Н. (без СССР) до 700 тыс. т/год (в 1985–550 тыс. т). Оси. производители–Канада, Япония, США, Новая Каледония, Австралия, Индонезия, Филиппины, ЮАР.

Н. в виде металла впервые получил в 1751 А. Кронстедт. Сплав с Cu и Zn применяли еще в Древнем Китае.

Лит.: Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Кобальт и никель, М., 1975; Худяков И. Ф., Тихонов А. И., Деев В. И., Металлургия меди, никеля и кобальта, т. 2–Металлургия никеля и кобальта, 2 изд., М., 1977; Борбат В. Ф., Лещ И. Ю., Новые процессы в металлургии никеля и кобальта, М., 1976; Борбат В. Ф., Воройов А. Б., Автоклавная технология переработки никель-пирротиновых концентратов, М., 1980; Диомидовский Д. А., Оинцин Б. И., Линев В. Д., Металлургия ферроникеля, М., 1983. *П. И. Федоров.*

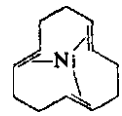
НИКЕЛЬОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Ni—C. Связь Ni с орг. лигандом может осуществляться по σ- и π-типу (соотв. σ- и π-комплексы).

σ-Комплексы. Соед. Ni с σ-связью Ni—C относятся в оси. к типам $[NiR_2L_2]$ и $[NiXRL_2]$ (R = Alk или Ar, L = PR'_3, амины и др., X–ацидолиганд), имеющим строение плоского квадрата с *транс*-расположением лигандов (см. *Координационные соединения*). Для них характерны р-ции обмена ацидо- и донорных лигандов с сохранением связи Ni—C, а также р-ции замещения группы R и р-ции внедрения CO и алкинов по связи Ni—C. Соед. [Ni(*acac*)(R)L] (R = Alk, *acac*–ацетилацетонат-анион) обычно получают восстановлением $Ni(acac)_2$ с помощью орг. соед. Al в присут. PR_3; они также образуются при взаимод. [Ni(*acac*)(H)L] с алкенами. Эту р-цию рассматривают как первую стадию димеризации алкенов в присут. гидридов Ni. Бинарные Н. с. типа $[NiR_2]$ крайне неустойчивы, их удается выделить только для соед. с объемным R при отсутствии в R β-атомов Н, как, напр., в *бис*-(мезитил)никеле; известны перфторалкильные Н. с., напр. $[Ni(C_6F_5)_2]$. Присоединение карбаниона к $[NiR_2]$ приводит к солеобразным комплексам (никелат-комплексам) $[NiR_4]^{2-}$, напр. $K_2[Ni(C{\equiv}CR)_4]$, $[N(C_4H_9)_4]_2 \times$ $\times [Ni(C_6H_5)_4]$. К соед. с σ-связью Ni—C относятся также никелациклопентановые комплексы (ф-ла I)–промежут. соед. при димеризации напряженных алкенов.



I

π-Комплексы. Алкеновые и полиеновые Н. с., содержащие Ni в нулевой степени окисления, имеют тригональную или тетраэдрич. структуру. Эти соед. весьма чувствительны к действию O_2 воздуха; вступают в р-ции окислит. присоединения и обмена лигандов. Восстановлением соли Ni орг. соед. Al в присут. 1,5,9-циклододекатриена (*cdt*) получен тригон. комплекс [Ni(*cdt*)], имеющий *транс, транс, транс*-конфигурацию. Это Н. с.–исходное в-во для синтеза неустойчивых олефиновых комплексов, напр.:



$$+ 3CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [Ni(CH_2{=}CH_2)_3] + cdt$$

Известны также η^2-алкеновые комплексы $[NiL_3(алкен)]$, стабилизированные донорными лигандами (о значении символа η см. *Гапто-*). Их получают замещением алкена на донорный лиганд или замещением донорного лиганда на алкен, напр.:

$$[Ni(CH_2{=}CH_2)_3] + 2PPh_3 \rightarrow [Ni(PPh_3)_2(CH_2{=}CH_2)] + 2CH_2{=}CH_2$$

$$[NiL_3] + CH_2{=}CH_2 \rightarrow [NiL_3(CH_2{=}CH_2)] + L$$

$$L = P(OR)_3$$

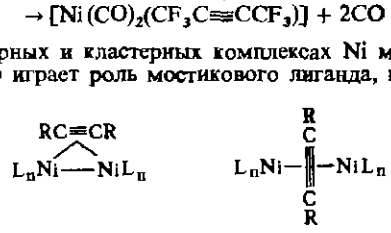
Из тетраэдрич. комплексов Ni наиб. важен *бис*-(1,5-циклооктадиен)никель $[Ni(cod)_2]$, к-рый широко используется как реагент в химии Н. с. и в орг. синтезе. Известно также большое число комплексов Ni, содержащих α,β-ненасыщ. альдегиды и кетоны, сложные эфиры, нитрилы, перфторалкены, дурохинон (тетраметил-1,4-бензохинон). Среди них–*бис*-(акрилонитрил)никель, получаемый р-цией $[Ni(CO)_4]$ с $CH_2{=}CHCN$, к-рому приписывают полимерное строение.

Никель образует η^2-алкиновые комплексы. Оси. тип моноядерных комплексов–$[NiL_2(RC{\equiv}CR)]$, имеющих плоское тригон. строение. Их получают замещением нек-рых лигандов в Н. с. на алкин, напр.:

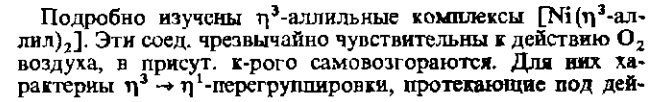
$$[Ni(PPh_3)_2(CH_2{=}CH_2)] + CH_3C{\equiv}CCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow [Ni(PPh_3)_2(CH_3C{\equiv}CCH_3)] + CH_2{=}CH_2$$

$$[Ni(CO)_4] + CF_3C{\equiv}CCF_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow [Ni(CO)_2(CF_3C{\equiv}CCF_3)] + 2CO$$

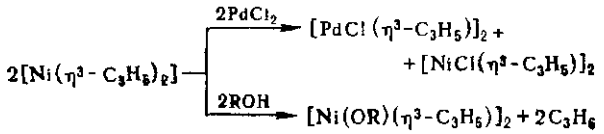
В биядерных и кластерных комплексах Ni молекула алкина часто играет роль мостикового лиганда, напр.:



Подробно изучены η^3-аллильные комплексы $[Ni(\eta^3\text{-аллил})_2]$. Эти соед. чрезвычайно чувствительны к действию O_2 воздуха, в присут. к-рого самовозгораются. Для них характерны $\eta^3 \rightarrow \eta^1$-перегруппировки, протекающие под действием донорных лигандов:



При взаимод. с избытком донорного лиганда аллильные группы полностью замещаются, при р-ции со спиртами и галогеноводородами возможно замещение одного аллильного лиганда, в р-циях с $Fe_2(CO)_9$ или $PdCl_2$ происходит перенос η^3-аллильной группы с Ni на др. металлы, напр.:



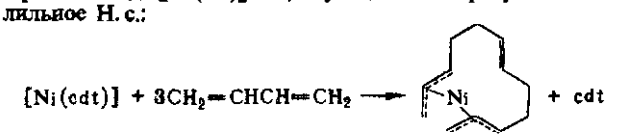
Соед. $[Ni(\eta^3\text{-аллил})_2]$ получают р-цией $NiHal_2$ с аллилмагнийгалогенидами или диспропорционированием $[\{NiX(\eta^3\text{-аллил})\}_2]$ под действием координирующих р-рителей (NH_3, ДМФА, H_2O и др.):

$$NiCl_2 + 2CH_2{=}C(CH_3)CH_2MgBr \rightarrow$$
$$\rightarrow [Ni(\eta^3\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_4)_2] + 2MgBrCl$$
$$[NiX(\eta^3\text{-аллил})]_2 \rightleftarrows [Ni(\eta^3\text{-аллил})_2] + NiX_2$$

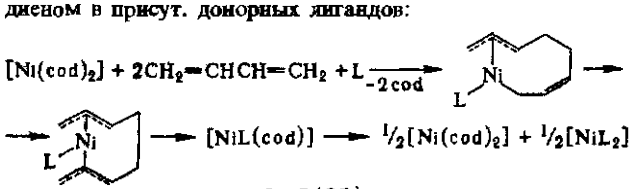
Соед. $[NiX(\eta^3\text{-аллил})]_2$ м. б. получены окислит. присоединением аллильных производных к комплексам Ni(0), напр.:

$$2[Ni(cod)_2] + 2C_3H_5Br \rightarrow [NiBr(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2 + 4cod$$

При взаимод. $[Ni(cdt)]$ с 1,3-бутадиеном образуется бисаллильное Н. с.:



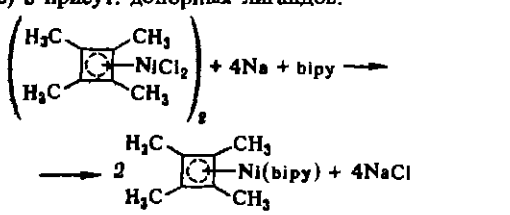
Образующийся в р-ции $[Ni(\eta^3,\eta^3\text{-}C_{12}H_{18})]$ может реагировать далее с донорным лигандом с замыканием цикла, давая $[NiL(cdt)]$. Аналогично протекает р-ция $[Ni(cod)_2]$ с бутадиеном в присут. донорных лигандов:



L = P(OR)$_3$

Эти р-ции рассматривают как модельные для изучения каталитич. циклоолигомеризации диенов на комплексах Ni(0).

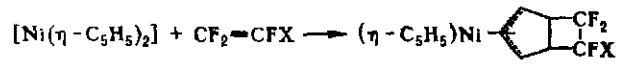
Для комплексов Ni с циклобутадиеном характерны р-ции с нуклеоф. реагентами с образованием η^3-циклобутенильных комплексов, перенос циклобутадиенового комплекса с Ni на др. металлы при взаимод. с карбонилами металлов; возможно также восстановление комплексов Ni(II) до комплексов Ni(0) в присут. донорных лигандов:



bipy = дипиридил

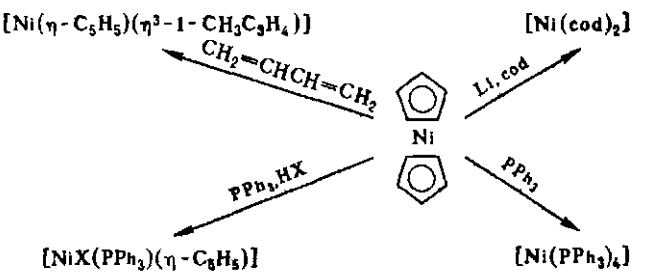
Получают циклобутадиеновые комплексы дегалогенированием 3,4-дигалогенопроизводных тетразамещенного циклобутена в присут. $[Ni(CO)_4]$, переносом циклобутадиенового лиганда с Pd на Ni, а также р-циями $NiHal_2$ с алкинами.

Из циклопентадиенильных комплексов Ni наиб. важен кристаллич. никелоцен $[Ni(\eta\text{-}C_5H_5)_2]$, постепенно разлагающийся на воздухе; парамагнитен. Для него характерны р-ции по связям металл–цикл (напр., при действии восстановителей, оснований и к-т), р-ции замещения и присоединения в одном из циклов, напр.:



X = Cl, F

Никелоцен легко окисляется в р-рах до монокатиона $[Ni(\eta\text{-}C_5H_5)_2]^+$; электрохимически можно получить ступенчато моно- и дикатионы. Никелоцен – исходное в-во практически для всех моноциклопентадиенильных комплексов Ni:



Осн. способ получения никелоцена – р-ция солей Ni с циклопентадиенидами щелочных металлов или Tl.

η-Ареновые комплексы нетипичны для Ni. Наиб. изучен комплекс $[Ni\{\eta\text{-}C_6(CH_3)_6\}_2]^{2+}(AlBr_4)_2$, образующийся при взаимод. $NiBr_2$ с гексаметилбензолом в присут. $AlBr_3$. Соконденсацией в паровой фазе Ni со смесью бромпентафторбензол-толуол синтезирован $[Ni(C_6F_5)_2(\eta\text{-}CH_3C_6H_5)]$.

Н. с. широко применяют в гомогенном и гетерогенном катализе. Так, алкеновые и полиеновые комплексы Ni(0) – эффективные катализаторы линейной олигомеризации и гидросилилирования олефинов, циклоолигомеризации и изомеризации диенов; аллильные Н. с. вызывают циклоолигомеризацию бутадиена, а в присут. добавок (фосфины, орг. соед. Al) – линейную олигомеризацию ненасыщ. углеводородов. *бис*-(Аллил)никель на SiO_2 – кат. гидрирования и полимеризации бутадиена. Нек-рые Н. с., напр. $[Ni(cod)_2]$ и $[Ni(\eta\text{-}C_5H_5)_2]$, используют для получения металлич. покрытий.

Лит.: Методы элементоорганической химии, Кобальт, никель, платиновые металлы, под общ. ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М., 1978, с. 128–245; Jolly P. W., Nickel, в кн.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 6, Oxf., 1982.
Л. С. Исаева.

НИКЕЛЯ ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Св-ва безводных дигалогенидов Ni приведены в табл. Дифторид NiF_2 образует зеленовато-желтые тетрагон. кристаллы типа рутила (TiO_2); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт.ст.) = 20,28 – 14650/T + 3,02 $\lg T$ (298–1220 K); устойчив на воздухе при комнатной т-ре, при прокаливании окисляется до NiO; негигроскопичен; р-римость в воде почти не зависит от т-ры; получают фторированием NiO, $NiCl_2$ или др. соед. Ni. Из водных р-ров NiF_2 кристаллизуется в виде тетрагидрата $NiF_2 \cdot 4H_2O$ – светло-зеленые кристаллы; плотн. 2,219 г/см^3; при ~120 °C теряет одну молекулу воды, полностью обезвоживается в токе HF при 350–400 °C. Безводный NiF_2 используют как катализатор фторирования, для изготовления катодов в хим. источниках тока, как компонент лазерных материалов.

Трифторид NiF_3 образуется в виде розового осадка при электролизе расплава KHF_2; сильный окислитель; разлагается водой, выделяя из нее O_2.

Известны производные тетрафторида NiF_4, в частности $K_2[NiF_6]$: розовые или темно-красные кристаллы кубич. сингонии; разлагается во влажном воздухе; водой гидролизуется; получают фторированием смеси KCl с $NiCl_2$; используют как фторирующий реагент.

Дихлорид $NiCl_2$, дибромид $NiBr_2$ и дииодид NiI_2 кристаллизуются в ромбоэдрич. решетке типа $CdCl_2$; для $NiBr_2$ известна также др. модификация со структурой типа

СВОЙСТВА БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ НИКЕЛЯ

Показатель	NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiI_2
Сингония	Тетрагон.	Тригон.	Тригон.	Тригон.
Параметры решетки:				
a, нм	0,46505	0,354	0,3715	0,3895
c, нм	0,30836	1,732	1,830	1,963
Пространств. группа	*P4mnm*	*R*$\bar{3}$*m*	*R*$\bar{3}$*m*	*R*$\bar{3}$*m*
Т. пл., °С	1452	1009	963	797
Т. кип. или т. возг., °С	1474	970	919	–
Плотн., г/см^3	4,72	3,54	5,45	5,83
C_p^0, Дж/(моль·К)	64,1	71,7	–	–
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 658	– 304	– 214	– 82,4
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	73,6	98,1	129	158
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	–	77,3	–	–
$\Delta H^0_{возг}$, кДж/моль	284	225	224,6	–
Р-римость в воде при 25 °С, % по массе	3,86	39,7	56,7	59,7

CdI_2; при прокаливании на воздухе окисляются до NiO; безводные соли м. б. получены действием соответствующих галогенов на Ni, обезвоживанием кристаллогидратов. Дихлорид – золотисто-желтые или желто-коричневые кристаллы; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт.ст.) = 21,88 – 13300/T + 2,68 $\lg T$ (298–1220 К); гигроскопичен; раств. в воде, этаноле, гликоле. Из водных р-ров в интервале от –53,4 до 28,8 °С кристаллизуется гексагидрат, при 28,8–64,3 °С – тетрагидрат, при 64,3–117,9 °С – дигидрат. Гексагидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – кристаллы от светло- до темно-зеленого цвета моноклинной сингонии (a = 1,023 нм, b = = 0,705 нм, c = 0,657 нм, β = 122,16°, пространств. группа $C2/m$); плотн. 1,91 г/см^3; в сухом воздухе выветривается, во влажном расплывается. Тетрагидрат $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ – кристаллы от желтовато-зеленого до темно-зеленого цвета тетрагон. сингонии (a = 0,662 нм, c = 1,323 нм, пространств. группа $P4/mmm$); плотн. 1,72 г/см^3. Дигидрат $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ – бледно-желтые или коричневато-желтые кристаллы моноклинной сингонии (a = 0,697 нм, b = 0,690 им, c = 0,881 нм, β = 91,5°, пространств. группа $I2/m$); плотн. 2,56 г/см^3; при ~ 140 °С полностью обезвоживается. Применяют $NiCl_2$ (и его гидраты) как компонент электролитов для рафинирования Ni и для никелирования, для получения порошка Ni, как катализатор хлорирования орг. соед., безводный $NiCl_2$ – как компонент термочувствит. красок.

Из двойных хлоридов Ni важнейший – $NH_4NiCl_3 \cdot 6H_2O$, получаемый кристаллизацией из солянокислого раствора смеси $NiCl_2$ с NH_4Cl при ~20 °С; голубовато-зеленые кристаллы; раств. в воде; при 70 °С обезвоживается (безводный NH_4NiCl_3 – желтого или рубиново-красного цвета); выше ~170 °С разлагается; применяют как протраву при крашении, компонент электролитов для никелирования.

Безводный $NiBr_2$ – желто-коричневого цвета, безводный NiI_2 – стально-серый или черный; гигроскопичны, раств. в воде, метаноле, этаноле, не раств. в диэтиловом эфире; из водных р-ров кристаллизуются в виде гексагидратов. Гексагидрат $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ – зеленые кристаллы; при 28,5° теряет три молекулы воды, при ~ 200 °С полностью обезвоживается. Описаны также ди- и нонагидраты $NiBr_2$. Гексагидрат $NiI_2 \cdot 6H_2O$ – голубовато-зеленые кристаллы; при 43 °С теряет две молекулы воды, при 140 °С обезвоживается. Дибромид и диодид Ni используют для получения катализаторов, термочувствит. красок. *П. И. Федоров.*

НИКЕЛЯ КАРБОНАТ $NiCO_3$, зеленые (плотн. 4,39 г/см^3) или желтые (плотн. 4,36 г/см^3) кристаллы с ромбоэдрич. решеткой (a = 0,4597 нм, c = 1,4725 нм, z = 6, пространств. группа $R\bar{3}c$), зеленая и желтая формы по структуре, по-видимому, идентичны; C_p^0 86,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –694 кДж/моль; S^0_{298} 86,2 Дж/(моль·К); ниже 22,2 К (точка Нееля) антиферромагнетик. При нагр. выше 300 °С разлагается. Практически не раств. в воде (9,3·10^{-3}% по массе), р-рах карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов, орг. р-рителях. Не разлагается кипящей водой, устойчив к действию нагретых конц. азотной и соляной к-т, царской водки. Очень медленно раств. в конц. р-ре NH_3. Получают действием $NaHCO_3$ на р-р $NiCl_2$ с выдержкой в автоклаве под давлением (12 МПа) CO_2 при 250 °С (зеленая форма) или при ~ 180 °С (желтая форма), нагреванием суспензии гидроксокарбоната Ni под давлением (от 5 до 30 МПа) CO_2 при 100–450 °С, обезвоживанием гидратов Н. к.

Гексагидрат Н. к. $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ (минерал хеллиэрит) – голубые или светло-зеленые кристаллы с триклинной решеткой; плотн. 1,97 г/см^3; мало устойчив при хранении на воздухе, легко реагирует с разб. к-тами; при нагр. легко теряет воду и CO_2, при ~ 140 °С превращ. в гидроксокарбонат; м. б. получен электролизом воды, насыщенной CO_2, с никелевыми электродами. Известны также моно-, ди- и тригидраты Н. к.

Гидрокарбонат $Ni(HCO_3)_2$ – светло-зеленые кристаллы с кубич. решеткой (a = 0,8383 нм); плотн. 2,9 г/см^3; образуется при кратковременной обработке гидроксокарбоната Ni водой и CO_2 в автоклаве при 220–250 °С.

При действии карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов на р-ры солей Ni(II) образуются водные гидроксокарбонаты Ni переменного состава с отношением $Ni(CO_3)$:$Ni(OH)_2$ в зависимости от условий от 5:1 до 1:4 и даже 1:21. Гидроксокарбонаты образуются также при разложении никелевых аммиачно-карбонатных р-ров, при действии O_2 и влаги на карбонил Ni, при обработке Ni на воздухе аммиачными р-рами $(NH_4)_2CO_3$ и т. д. Гидроксокарбонаты – аморфные желатиноподобные в-ва, м. б. получены и в виде относительно хорошо фильтрующихся осадков. После высушивания в зависимости от условий бывают разл. вида – от тяжелой, плотной стеклоподобной массы до легкого, тонкого землистого порошка; цвет от почти бесцв. до темно-зеленого. Структура гидроксокарбонатов построена из чередующихся слоев $Ni(OH)_2$ и $NiCO_3$. Практически не раств. в воде, легко раств. в разб. минер. к-тах, плохо – в р-рах $NaHCO_3$, аммиачных р-рах $(NH_4)_2CO_3$. При нагр. частично обезвоживаются при т-рах от 100 до 210 °С, остаточные вода и CO_2 отщепляются при 250–420 °С.

Описаны условия получения гидроксокарбонатов определенного состава, напр. с отношением $NiCO_3$:$Ni(OH)_2$:H_2O, равным 1:4:1, 1:2:4, 3:4:12, 1:1:1, 5:2:7 и т. д. К их числу относится и $Ni_3CO_3(OH)_4 \cdot 4H_2O$ (минерал заратит) – травянисто-зеленые кристаллы с кубич. решеткой (a = 0,615 нм, z = 1); плотн. 2,649 г/см^3.

В техн. литературе под Н. к. обычно понимают гидроксокарбонаты. Соед., близкое по составу к $Ni_2CO_3(OH)_2 \times$ $\times H_2O$, – промежут. продукт при извлечении Ni из окисленных руд аммиачно-карбонатным методом. Гидроксокарбонаты используют для очистки электролита при рафинировании Ni, для получения сульфата и др. солей Ni(II), никельсодержащих катализаторов, как пигмент для керамики и стекла. *П. И. Федоров.*

НИКЕЛЯ НИТРА́Т $Ni(NO_3)_2$, зеленые кристаллы кубич. сингонии (a = 0,73 им); C_p^0 86 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –401.5 кДж/моль. При нагр. разлагается вначале до $Ni(NO_2)_2$ при 200–250 °С, а затем при 300–350 °С – до NiO_x (x = 1–1,5). Р-римость в воде (г в 100 г): 79,2 (0 °С), 100 (25 °С), 139,2 (50 °С), 180,1 (75 °С). Раств. в ацетонитриле, ДМФА, ДМСО и др. полярных р-рителях. Из водного р-ра кристаллизуются гидраты Н. н., содержащие 9, 6, 4 и 2 молекулы H_2O при концентрациях р-ра соотв. 36–39, 40–58, 60–66 и 68–71% по массе.

Гексагидрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – зеленые кристаллы триклинной сингонии (a = 0,7694 нм, b = 1,1916 нм, c = = 0,5817 нм, α = 102,3°, β = 102,5°, γ = 105,9°, пространств. группа $P\bar{1}$). Т. пл. 54 °С (инконгруэнтно); плотн. 2,04 г/см^3; C_p^0 462,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 41,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –2215,0 кДж/моль; S^0_{298} 511,3 Дж/(моль·К).

При нагр. гидраты Н. н. вначале частично дегидратируются, выше 150 °С разлагаются с образованием гидроксосолей переменного состава, конечный продукт разложения – NiO_x.

Безводный Н. н. получают растворением $NiCl_2$ в смеси N_2O_4 или N_2O_5 с орг. р-рителем с послед. отгонкой из реакц.

смеси оксидов азота и р-рителя; кристаллогидраты – обработкой Ni, его оксида, гидроксида или карбоната разб. HNO_3 с послед. кристаллизацией. Применяют Н. н. для получения др. соед. Ni и никельсодержащих катализаторов, как компонент электролитов для нанесения покрытий Ni на металлы, шихты в произ-ве цветной керамики.

П. М. Чукуров.

НИ́КЕЛЯ ОКСИ́ДЫ. Монооксид (минерал бунзенит) – нестехиометрич. кристаллич. соед. NiO_x, где $x \sim 1$; в зависимости от способа получения и состояния оксида цвет кристаллов может меняться от светло- до темно-зеленого и далее до черного; до 252 °С устойчив α-NiO [антиферромагнетик; C_p^0 44,3 Дж/(моль·К); S_{298}^0 38,0 Дж/(моль·К); см. также табл.]; выше 252 °С – β-NiO; т.пл. 1682 °С, однако уже выше 1230 °С начинается диссоциация NiO на металлич. Ni и O_2. Обладает слабоосновными св-вами; в воде не раств.; восстанавливается (H_2, C, Mg, Al и др.) до металла. С оксидами др. металлов дает двойные оксиды, напр. типа шпинели $BaNiO_2$.

СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ НИКЕЛЯ

Показатель	α-NiO	β-NiO	$Ni(OH)_2$	β-NiO(OH)
Сингония	Гексагон.	Кубич.	Гексагон.	Гексагон.
Параметры элементарной ячейки:				
a, пм	0,295	0,417	0,312	0,304
c, нм	0,724	–	0,450	0,482
Число формульных единиц в ячейке	–	2	4	–
Пространств. группа	–	$Fm\bar{3}m$	$C\bar{3}m$	$C\bar{3}m$
Плотн., г/см³	–	7,45	3,65	4,35
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	– 239,7	–	– 543,85*	– 385,2

* Для свежеосажденного $\Delta H_{обр}^0$ – 531,7 кДж/моль. $\Delta G_{обр}^0$ – 477,32 кДж/моль.

Получают NiO нагреванием соли Ni(II) при 1000–1100 °С или окислением Ni при нагр. на воздухе или в среде O_2. Применяют для получения солей Ni(II) и никельсодержащих катализаторов и ферритов, как пигмент для стекла, глазурей и керамики. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,005 мг/м³ (в пересчете на Ni).

Из водных р-ров солей Ni(II) при добавлении р-римых в воде гидроксидов металлов осаждается $Ni(OH)_2$ в виде объемного зеленого геля, кристаллизующегося при стоянии. $Ni(OH)_2$ – кристаллы; плотн. 4,1 г/см³; S_{298}^0 80,0 Дж/(моль·К); произведение р-римости в водном р-ре $2 \cdot 10^{-16}$; легко раств. в NH_3 с образованием амминокомплексов; иеамфотерен; при 230–250 °С разлагается до NiO. На электрохим. окислении $Ni(OH)_2$ в щелочном р-ре основано применение гидроксидов Ni в щелочных железоникелевых или кадмий-никелевых аккумуляторах.

Существование высших оксидов Ni нельзя считать твердо установленным, хотя имеются сообщения о получении Н. о. состава $NiO_{1,33-2,0}$ окислением NiO. $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$ кислородом при 200–400 °С или солей Ni(II) бромом в щелочном р-ре. Одиако индивидуальность выделенных фаз как хим. соед. определенного состава не доказана. Предполагают, что механизм образования подобных фаз сводится к диффузии атомов Ni из объема к пов-сти и связыванию их кислородом в неупорядоченные фазы NiO_x ($x > 1,0$). Имеются сообщения о выделении гидроксида $Ni(OH)_3$ при окислении $Ni(OH)_2$ хлором или бромом в щелочном р-ре. Однако индивидуальность $Ni(OH)_3$ нельзя считать доказанной, поскольку выделенное соед. Ni(III) из щелочного р-ра идентифицировались либо как двойные оксиды $MNiO_2$, либо как гидроксидоксид NiO(OH).

Гидроксидоксид никеля(III) NiO(OH) – черные кристаллы; существует в двух модификациях γ и β. Первую получают окислением Ni смесью Na_2O_2 с NaOH, вторую – обработкой бромом щелочного р-ра $Ni(NO_3)_2$ или электролизом этого р-ра. При старении осадка NiO(OH) образуется смешанный гидроксидоксид состава $Ni_3O_2(OH)_4$. Используют NiO(OH) для очистки никелевого электролита от Co.

П. М. Чукуров.

НИ́КЕЛЯ СПЛА́ВЫ, обладают высокой мех. прочностью, коррозионностойкостью, жаростойкостью, жаропрочностью, ферромагнитными и др. особыми физ. св-вами.

В технике преим. используют высоко- и сложнолегированные Н. с., что объясняется способностью Ni растворять в твердом состоянии значит. кол-ва разл. металлов (Cr, Fe, Mo, Al, Ti, Co, Cu, V, W, Mn и др.) при сохранении достаточно высокой пластичности. Большинство Н. с. – твердые р-ры замещения, имеющие кубич. гранецентрир. кристаллич. решетку. Получают Н. с., как правило, путем плавления; по технологии изготовления разделяются на деформируемые и литейные.

Коррозионностойкие Н. с. – гл. обр. сплавы Ni–Mo (25–30% Mo), Ni–Cr (35–50% Cr) и Ni–Mo–Cr (13–17% Mo и 14–20% Cr); за рубежом носят назв. хастеллои. По коррозионной стойкости превосходят коррозионностойкие стали. Отличаются высокой мех. прочностью, поддаются всем видам мех. обработки даже в холодном состоянии. Наиб. коррозионную стойкость приобретают после закалки на твердый р-р при т-ре 500–1150 °С. Применяют такие Н. с. для изготовления хим. аппаратуры, работающей в высокоагрессивных жидких средах при комнатной и повышенных т-рах (см. также *Коррозионностойкие материалы*). Сплавы Ni–Mo устойчивы при работе в HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, сплавы Ni–Cr – в HNO_3, смеси HNO_3 и HF, сплавы Ni–Mo–Cr – в окислит.-восстановит. средах.

Известны также коррозионностойкие конструкц. сплавы на основе Ni–Cu. Достоинство таких сплавов – сочетание высокой коррозионной стойкости в воде, крепких щелочах, нек-рых к-тах и на воздухе со сравнительно высокой мех. прочностью и хорошей пластичностью в горячем и холодном состоянии. Наиб. известен монель-металл, содержащий 27–29% Cu, 2–3% Fe, 1,2–1,8% Mn. Применяют для изготовления изделий и аппаратов для хим., судостроительной, нефтяной, текстильной и др. пром-сти.

К жаростойким Н. с. относят сплавы Ni–Cr (20–30%) и Ni–Fe–Cr (25–55% Fe, 15–18% Cr), содержащие до 3,5% Al, 2,0% Si, а также небольшие добавки РЗЭ и щел.-зем. металлов; известны под назв. нихром и ферронихром. Отличаются высоким сопротивлением газовой коррозии в атмосфере воздуха (до 1250 °С) и в нек-рых окислит. средах. Сочтают жаростойкость с высоким электрич. сопротивлением (1,10–1,40 мкОм·м). Такие Н. с. применяют наряду со сплавами Fe–Cr–Al (хромалями) для изготовления нагревателей электронагреват. устройств, а также для конструкц. элементов, не подвергающихся большим мех. нагрузкам (муфели, экраны, подины печей).

Жаропрочные Н. с. составляют большую группу сложнолегир. сплавов состава Ni–Cr–Ti–Al. Обычно содержат 12–22% Cr, 0,5–7,5% Al, 0,6–3,0% Ti, отдельные марки (в зависимости от желаемого сочетания св-в) – до 16% Co, 10% W, 6% Mo, 7% Fe, 2% Nb, 0,12% C с добавками B (до 0,22%) или Ce (до 0,025%), напр. нимоник (10–21% Cr, 0,5–6% Al, 0,2–4% Ti, до 22% Co, до 6% Mo), инконель (15% Cu, 9% Fe, 1% Al, Ti, Mo и др.). Характеризуются высокой жаропрочностью в интервале рабочих т-р 850–1050 °С. С усложнением легирования сплава и увеличением кол-ва легирующих элементов способность этих сплавов к обработке давлением ухудшается. Поэтому Н. с., содержащие в качестве легирующих элементов Al и Ti в кол-ве 8–10%, используют обычно в литом состоянии.

Жаропрочные Н. с. представляют собой твердые р-ры с включениями интерметаллидных и карбидных фаз, напр. $Ni_3(Ti, Al)$, $Ni_{23}C_6$ и др., присутствие к-рых в мелкодисперном состоянии обеспечивает упрочнение сплавов. Дополнит. упрочнение достигается при легировании твердого р-ра, что способствует замедлению диффузионных процессов и повышению стабильности структуры при высоких т-рах.

Введение тугоплавких оксидов Th, Al, Zr и др. используют при создании *композиционных материалов* на основе жаропрочных Н. с. Обычно такие материалы изготовляют методами порошковой металлургии.

Жаропрочные Н. с., работающие длит. время в нагруженном состоянии в условиях высоких т-р, получают с использованием метода направленной кристаллизации; жаропрочность таких сплавов значительно выше, чем отливок, полученных обычным литьем.

Осн. достоинство жаропрочных Н. с.– сочетание прочности с высокой жаростойкостью и технологичностью, что позволяет использовать их в качестве конструкц. материалов с рабочей т-рой до 1050 °С (композиц. материалы – до 1200 °С). По жаропрочности Н. с. уступают тугоплавким сплавам на основе Mo, Nb, Ta, W, но превосходят их по жаростойкости.

Применяют жаропрочные Н. с. в осн. при изготовлении реактивных и газотурбинных двигателей, двигателей внутр. сгорания (см. также *Жаропрочные сплавы*).

Ферромагнитные Н. с. представляют собой гл. обр. сплавы Ni–Fe; содержат 17–60% Fe и до 2% др. легирующих добавок (Mo, Cu, Cr и др.). Объединяются общим назв. пермаллои. Составляют большую группу магнитомягких сплавов, характеризующихся высокой маги. проницаемостью, малой коэрцитивной силой и малыми потерями на гистерезис (см. *Магнитные материалы*). В зависимости от соотношения основного и легирующих элементов обладают разл. сочетанием маги. и электрич. характеристик, мех. и др. св-в. Среди них: сплавы (напр., перминвар – 30% Fe, 23–25% Co, добавки Mo, Cr), отличающиеся особо высокой чувствительностью и постоянной магн. проницаемостью в слабых магн. полях, что используется в телефонии, телевидении, дефектоскопии; сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса, обеспечивающие надежную работу переключающих устройств счетно-решающих и вычислит. машин и т. п.; сплавы, отличающиеся слабой чувствительностью магн. св-в к мех. воздействиям, что используется в аппаратуре магн. записи и воспроизведения звука и т. д.

В формировании структуры, обусловливающей желаемые магн. св-ва, большое значение имеет чистота материалов и технология изготовления и термич. обработки, к-рые во мн. случаях проводятся в спец. условиях – в магн. поле, вакууме и др.

К Н. с. с особыми физ. св-вами относятся сплавы на основе Ni–Cr (10–20% Cr), Ni–Mo (10–23% Mo), Ni–Mn (44–46% Mn), содержащие в качестве легирующих добавок Al, V, Fe, Cr, Cu, Ge и др. Такие сплавы обладают аномальными электрич. св-вами: отличаются близкими к нулю или отрицат. значениями температурного коэф. сопротивления при высоких значениях уд. электрич. сопротивления (до 2 мкОм·м). Область их применения – малогабаритные резистивные и тензорезистивные элементы, от к-рых требуется высокое постоянство электрич. св-в в процессе эксплуатации в интервале рабочих т-р. Для изготовления резисторов используют, как правило, микропроволоку или ленту толщиной 3–20 мкм. Такие Н. с. полностью вытеснили применявшийся ранее манганин.

Сплав Ni, содержащий 40% Fe и 10% Co, отличается высоким значением температурного значения коэф. электрич. сопротивления (ок. $4 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$) и используется в качестве термодатчика при *т*-рах до 500 °С.

Сплав Ni с 10% Cr и 1% Co (хромель) и сплав Ni с 2,0% Al, 2% Mn, 1,5% Si и 0,8 Ce (алюмель) используют в виде проволоки в качестве электродов термопар, применяемых в пром-сти и лаб. технике. Характеризуются хорошей воспроизводимостью значений термоэдс в широком интервале т-р (до 1000 °С).

Аморфные сплавы Ni, содержащие в качестве аморфизаторов до 12% B, 10% Si, 10% P и 0,2% C, легированные Fe (до 25%), Cr (до 20%) и иногда др. металлами (Co, W, Nb, Mo, V, Ti, Al), применяют в качестве высокотемпературных припоев с т-рой пайки 900–1200 °С. Превосходят известные сплавы для припоев на основе благородных и цветных металлов лучшей растекаемостью в процессе пайки, более высокой прочностью и меньшей пористостью шва, более высокой рабочей т-рой.

Сплавы на основе интерметаллида NiTi (45–55% Ni), т. наз. нитинолы, обладают эффектом «*памяти формы*», к-рый заключается в том, что металл, подвергнутый заметной пластич. деформации, при послед. нагреве до определенной т-ры обретает свою первонач. форму. Эффективно используются в медицине, радиотехнике, приборостроении, гидравлич. системах в виде разл. соединит. деталей и спец. изделий сложной конфигурации.

Сплавы Ni с Al ($NiAl_3$, $NiAl_2$, NiAl, Ni_2Al_3) – исходные материалы для приготовления никелевых пром. катализаторов (см. *Катализаторы*).

Лит. Химушин Ф. Ф., Жаропрочные стали и сплавы, М., 1964; Симс Ч., Хагель В., Жаропрочные сплавы, пер. с англ., М., 1976; Прецизионные сплавы. Справочник, под ред. Б. В. Молотилова, 2 изд., М., 1983; Сплавы для нагревателей, М., 1985; Ульянин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. Л., Высоколегированные коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля, М., 1986. *Л. Л. Жуков.*

НИКЕЛЯ СУЛЬФА́Т $NiSO_4$, кристаллы (см. табл.); выше 700 °С разлагается с образованием NiO и SO_3, давление диссоциации 7,5 кПа (760 °С); гигроскопичен; р-римость (г в 100 г): в воде – 21,4 (0 °С), 29,94 (30 °С), 33,39 (50 °С), 43,42 (99 °С); в метаноле – 0,001 (15 °С); в этаноле – 0,017 (15 °С). Образует гидраты, важнейший из них – никедевый купорос $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, кристаллизующийся из водных р-ров в интервале от –3,4 до 31,5 °С; т. пл. 31,5 °С (инконгруэнтно); показатели преломления: бо́льший $N_g = 1{,}4925$, средний $N_m = 1{,}4893$, меньший $N_p = 1{,}4693$; р-римость в воде 101 г в 100 г (20 °С); раств. в этаноле. Из водных р-ров при 31,5–53,6 °С кристаллизуется α-форма гексагидрата $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, а при 53,6–84,8 °С – его β-форма. Выше 84,8 °С устойчив моногидрат $NiSO_4 \cdot H_2O$, к-рый обезвоживается при 280 °С. Гидраты с 2, 3, 4 и 5 молекулами воды

СВОЙСТВА $NiSO_4$ И ЕГО ГИДРАТОВ

Показатель	$NiSO_4$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	α-($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	β-($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	$NiSO_4 \cdot H_2O$
Цвет	Лимонно-желтый	Изумрудно-зеленый	Голубовато-зеленый	Зеленый	Светло-зеленый
Сингония	*Ромбич.*	*Ромбич.*	*Тетраг.*	*Моноклинная*	*Ромбич.*
Параметры элементарной ячейки:					
a, нм	0,51596	1,18	0,6779	0,984*	0,7398
b, нм	0,78362	1,20	–	0,717	0,7591
c, нм	0,63378	0,680	1,824	2,40	0,6831
Число формульных единиц в ячейке	4	4	4	8	4
Пространств. группа	*Cmcm*	$P2_12_12_1$	$P4_12_12$	$C2/c$	$A2/a$
Плотн., г/см^3	3,68	1,949	2,037	2,0	3,357**
C_p^0, Дж/(моль·К)	97,8	364,8	328,7	343,4	171,6
ΔH^0, кДж/моль	– 874,1	– 2979,4	– 2685,70	– 2690,10	–
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	103,9	379,2	334,7	306,1	–

* Значения параметров даны для минерала; β = 97,5°. ** Рентгеновская плотность.

метастабильны, кристаллизуются из водных р-ров при 90–98 °С.

Н. с. образует двойные соли $M^I_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где M – K, Rb, Cs, NH_4, аммиакаты $NiSO_4 \cdot 6NH_3$, $NiSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ и др.

Никелевый купорос получают взаимод. Ni, NiO, $Ni(OH)_2$ или гидроксокарбоната Ni с H_2SO_4, растворением Ni в разб. H_2SO_4, содержащей немного HNO_3, с послед. нейтрализацией гидроксокарбонатом Ni и упариванием. Гептагидрат получают также из сульфатных р-ров кобальтового произ-ва и из р-ров при рафинировании Cu.

Н. с. встречается в природе: минералы моренозит $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, ретгерсит α-($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), никельгексагидрит β-($NiSO_4 \cdot 6H_2O$).

Никелевый купорос, а также смесь гепта- и гексагидратов (пром. продукт) используют для получения чистого электролитич. Ni, др. соед. Ni и никельсодержащих катализаторов; никелевый купорос, а также $M^INi(SO_4)_2$ (где M – K, NH_4) – компоненты электролитов в гальванотехнике для нанесения покрытий на металлы; никелевый купорос применяют также как фунгицид. ПДК в атм. воздухе 0,002 мг/м³ (максимальная разовая), 0,001 мг/м³ (среднесуточная). 1 мг/м³.

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, Л., 1974, с. 731–37. *И. Н. Один.*

НИ́КЕЛЯ СУЛЬФИ́ДЫ. Моносульфид NiS – нестехиометрич. соед., для него, как и для др. Н. с., характерна определенная область гомогенности (см. табл.); существует в двух кристаллич. модификациях; т-ра перехода γ → β снижается от 389 °С (при содержании S 50 ат. %) до 282 °С (~ 50,2 ат. % S).

Сульфид Ni_3S_2 переходит при 555 °С в высокотемпературную фазу $Ni_{3+x}S_2$ с широкой областью гомогенности. Сульфид Ni_3S_4 разлагается, не плавясь, при 356 °С на NiS_2 и β-NiS. Получены нестехиометрич. фазы: Ni_6S_5 (существует в интервале т-р 397–573 °С, разлагается при 573 °С на $Ni_{3+x}S_2$ и β-NiS) и Ni_7S_6 (при 399 °С разлагается на Ni_6S_5 и β-NiS). Все Н. с. практически не раств. в воде, орг. р-рителях. Разлагаются HNO_3, царской водкой. При нагр. в вакууме выше 500 °С диссоциируют с образованием паров S и фаз, обогащенных Ni. При нагр. на воздухе окисляются.

Получают Н. с. взаимод. Ni с S при нагр. в вакууме; NiS, NiS_2 – прокаливанием смеси NiO (или $NiCO_3$) с S и K_2CO_3. Моносульфид получают также осаждением H_2S из водных р-ров солей Ni в слабокислой среде – вначале осаждается черный аморфный NiS, р-римый в разб. соляной к-те (т. наз. α-NiS), к-рый затем переходит в β-NiS, нерастворимый в разб. соляной к-те. Ni_3S_2, Ni_6S_5 – компоненты никелевого файнштейна (промежут. продукта переработки на Ni силикатно-никелевых и др. руд).

В природе Н. с. встречаются в виде минералов: миллерита (желтый никелевый колчедан) γ-NiS, хизлевудита Ni_3S_2, годлевскита Ni_7S_6, полидимита Ni_3S_4, вэсита NiS_2, пентландита $Ni_{5-x}Fe_{4+x}S_8$ ($0 \leqslant x \leqslant 0,5$). Руды, содержащие пентландит, миллерит, – сырье в произ-ве Ni; NiS, Ni_3S_2 – катализаторы гидрогенизации и дегидрогенизации; NiS_2 – катализатор в орг. синтезах.

Н. с. токсичны. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,005 мг/м³.

Лит.: Самсонов Г. В., Дроздова С. В., Сульфиды, М., 1972, с. 186–90; Ванюков А. В., Исакова Р. А., Быстров В. П., Термическая диссоциация сульфидов металлов, А.-А., 1978, с. 82–90. *И. Н. Один.*

НИ́КЕЛЯ ТЕТРАКАРБОНИ́Л (тетракарбонилникель) $Ni(CO)_4$, бесцв. жидкость; т. кип. 42,2 °С, т. пл. –17,2 °С; d_4^{20} 1,31; раств. в орг. р-рителях, практически не раств. в воде. Выше 36 °С начинает разлагаться с образованием Ni. Смеси Н. т. с воздухом самовоспламеняются и самопроизвольно взрываются, если концентрация Н. т. выше 4% по объему. Медленно окисляется на воздухе; энергично окисляется галогенами, HNO_3 и царской водкой до соед. Ni(II). Восстанавливается, образуя карбонилникелат-анионы. Напр., при взаимод. Н. т. со щелочными металлами или с их амальгамами в ТГФ или с метанольными р-рами щелочей образуются смеси анионов $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ и $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$. О св-вах Н. т. см. также *Карбонилы металлов.*

В пром-сти Н. т. получают из никельсодержащего сырья и CO под давлением 20 МПа при 180–250 °С или из никельсодержащего сырья, предварительно обработанного водяным газом, и CO без давления при 50–60 °С. Сырьем служат губчатый и компактный Ni, прир. руды, сплавы Ni – Fe, никелевый штейн, анодный скрап. В лаборатории Н. т. синтезируют взаимод. свежеприготовленного высокодисперсного Ni с CO при 100 °С или солей Ni(II) с CO в присут. восстановителей или без них. Очищают дистилляцией или ректификацией. Н. т. используют для получения Ni высокой чистоты, для нанесения пленок Ni на металлы, керамику, пластмассы и др., как катализатор в орг. синтезе, напр. при тримеризации алкинов, алкенов и др. непредельных соед., получении полиформальдегида.

Путем газофазной конденсации Ni с CO при низких т-рах наряду с Н. т. получен гептакарбонилдиникель $[Ni_2(CO)_7]$.

Н. т. чрезвычайно ядовит, ПДК в воздухе рабочей зоны 0,0005 мг/м³.

Лит.: Кипнис А. Я., Михайлова Н. Ф., Певзнер Г. Р., Карбонильный способ получения никеля, М., 1972; Jolly P. W., в кн.: Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 6, Oxf., 1982, p. 3–14. *Л. В. Рыбин.*

НИКОТИ́Н, см. *Яды растений.*

НИКОТИНАМИ́ДНЫЕ КОФЕРМЕ́НТЫ, см. *Коферменты, Ниацин.*

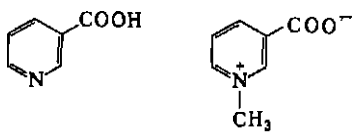
СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ

Показатель	γ-NiS	β-NiS	NiS_2	Ni_3S_2	Ni_3S_4	Ni_6S_5	Ni_7S_6
Цвет	Латунно-желтый	Черный	Фиолетово-серый	Латунно-желтый	Серебристо-серый	Бронзовый	Темно-желтый
Сингония	Ромбоэдрич.	Гексагон.	Кубич.	Ромбоэдрич.	Кубич.	Ромбич.	Ромби
Параметры элементарной ячейки:							
a, нм	0,563	0,343	0,518	0,4080	0,946	1,122	0,6
b, нм	–	–	–	–	–	1,656	
c, нм	–	0,534	–	–	–	0,327	1
угол, град	116,60	–	–	89,41	–	–	
Число формульных единиц в ячейке	3	2	4	1	8	4	–
Пространств. группа	*R*3*m*	$P6_3/mmc$	*Pa*3	*R*32	*Fd*3*m*	–	–
Т. пл., °С	–	996[a]	1007[b]	808[a] (с разл.)	356[c]	573[c]	399[c]
Плотн., г/см³	5,4	5,6	4,45	5,82	4,78	–	–
C_p^0, Дж/(моль·К)	47,11		–	117,73	–	258,6	–
H_{298}^0, кДж/моль	– 94,1		– 134,0	– 192,6	– 326,4	– 494,4	– 502,4
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	52,99		67,8	134,0	171,3	294	–
Область гомогенности, ат.% S	50,0–50,1 (282 °С)	50,1–52 (800 °С)	–	36,5–44[a] (635 °С)	–	45,3–46 (524 °С)	–

[a] Для NiS с содержанием S 52,5 ат.%. [b] Под давлением паров S. [c] Для $Ni_{3\pm x}S_2$. [d] Т-ра разложения.

НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА́ (пиридин-3-карбоновая к-та), ф-ла I, мол.м. 123,11; бесцв. кристаллы, т.пл. 236–237 °С (с возг.); d_4^{20} 1,473; р-римость (г в 100 мл р-рителя): в воде – 1,3 (15 °С), 2,37 (38 °С), 4,06 (61 °С), 9,76 (100 °С); в этаноле – 0,92 (15 °С), 2,10 (38 °С), 4,20 (61 °С), 7,06 (78 °С); в др. орг. р-рителях раств. плохо; pK_a 2,07 и 4,73 (25 °С); p*I* 4,23–4,25.

Н. к. образует соли с к-тами и основаниями; соли Ag, Cu(II) и Ca плохо раств. в воде. При взаимод. с алкилгалогенидами в щелочной среде Н. к. образует бетаины, напр. тригонеллин (II), содержащийся в семенах гороха, конопли, ряда сортов кофе и др. растений.



I II

По карбоксильной группе Н. к. образует ангидрид, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и т. д.; декарбоксилируется при 260 °С.

Определяют Н. к. гравиметрически осаждением соли Cu или колориметрически по образованию окрашенных р-ров с KCN и хлорамином или KSCN, бромом и анилином; для определения в биол. средах используют микробиол. методы.

Осн. пром. методы синтеза Н. к.: 1) окисление 3-пиколина и др. β-замещенных пиридинов (в т. ч. 2-метил-5-этилпиридина, *алкалоидов никотина, анабазина и др.*) действием $KMnO_4$, HNO_3, H_2SO_4 в присут. Se или H_2O_2; 2) окисление хинолина щелочным р-ром $KMnO_4$ с дальнейшим частичным декарбоксилированием хинолиновой (пиридин-2,3-дикарбоновой к-ты); 3) окислит. аммонолиз 3-пиколина с послед. гидролизом нитрила; 4) окислит. аммонолиз 2-метил-5-этилпиридина с послед. гидролизом динитрила и частичным декарбоксилированием пиридин-2,5-дикарбоновой к-ты.

Н. к. и никотинамид содержатся в органах животных (печени, почках, мышцах и др.), в молоке, рыбе, дрожжах, овощах, фруктах, гречневой крупе и др. Осуществляют свои ф-ции в организме в виде никотинамидных коферментов (*см. Ниацин*). $ЛД_{50}$ 7,0 г/кг (мыши, крысы, внутрижелудочно).

Н. к. и многие ее производные – лек. препараты: сама Н. к. обладает противопеллагрич. св-вами, улучшает углеводный обмен, оказывает сосудорасширяющее действие; **кордиамин** (корамин, никетамид, тонокард) – 25%-ный водный р-р N,N-диэтиламида Н. к. – возбудитель дыхат. и сосудодвигат. центров головного мозга; **никодин** (биламид, холамид, никоформ) – N-гидроксиметиламид Н. к. – желчегонное, бактерицидное и бактериостатич. ср-во; **никотинамид** – амид Н. к. – истинный витамин PP (антипеллагрич. витамин), распространенный в растит. и животном мире в виде нуклеотидов.

Суточная потребность человека в Н. к. 20–30 мг; удовлетворяется в осн. за счет пищ. продуктов. Хлебобулочные *изделия из высокосортной пшеничной муки* обычно витаминизируют добавкой Н. к. или ее амида.

Нек-рые соед., близкие по строению к Н. к., напр. пиридин-3-сульфокислота и 3-ацетилпиридин, – антивитамины Н. к.

Лит.: Беэр А. А., Рубцов И. А., Синтез витаминов, М., 1956; Березовский В. М., Химия витаминов, 2 изд., М., 1973; Машковский М. Д., Лекарственные средства, т. 1–2, 10 изд., М., 1985. *Л. Н. Яхонтов.*

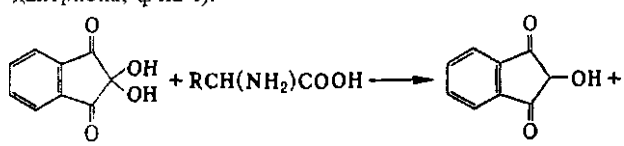
НИЛЬСБО́РИЙ (Nielsborium) Ns, искусств. радиоактивный хим. элемент V гр. периодич. системы, ат.н. 105, аналог Ta и Nb. Стабильных изотопов не имеет. Известно шесть изотопов с мас. ч. 255, 257, 259–262. *Наиб. долгоживущий* изотоп ^{262}Ns ($T_{1/2}$ 40 с). Конфигурация (расчетная) внеш. электронных оболочек атома $5f^{14}6d^37s^2$, степень окисления +5.

В весовых кол-вах Н. не м. б. получен; исследование его св-в проводилось с единичными атомами. Первые сведения о хим. св-вах Н. получены И. Зварой с сотрудниками в 1970 (СССР). В этих опытах атомы отдачи Н., образующиеся в результате р-ции $^{243}Am(^{22}Ne, 4n)^{261}Ns$ ($T_{1/2}$ 1,8 с), тормозились в токе N_2 при 300 °С и транспортировались в термохроматографич. колонку. Одновременно в газовый поток вводились хлорирующие агенты – газообразные $TiCl_4$ и $SOCl_2$. Атомы Н. (было зарегистрировано 18 атомов) адсорбировались при т-ре, более низкой, чем т-ра зоны адсорбции Hf, но более высокой, чем т-ра зоны адсорбции Nb. В США в 1977 Н. был идентифицирован путем регистрации рентгеновского излучения (*L*-серии), испускаемого атомами «дочернего» элемента 103, к-рый образуется в результате α-распада «материнского» ^{260}Ns ($T_{1/2}$ 1,5 с), излучение совпадало с актами α-распада.

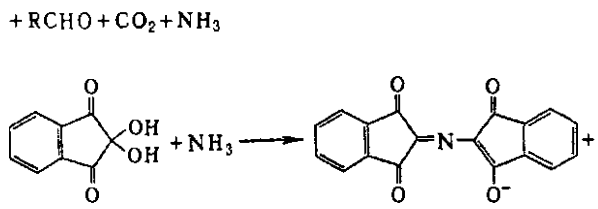
Изотопы Н. получают на циклотроне при облучении мишеней из Am, Bk или Cf ускоренными ионами ^{22}Ne, ^{16}O, ^{18}O, ^{15}N. Впервые Н. (^{261}Ns) получен в СССР Г. Н. Флеровым с сотрудниками в 1970; авторы открытия предложили для него назв. «нильсборий» в честь Нильса Бора. Изотоп ^{260}Ns получен в США в 1970 А. Гиорсо р-цией ^{249}Cf с ионами ^{15}N, позднее им же и самый долгоживущий изотоп ^{262}Ns; в США элемент 105 наз. «ганий» (Hanium, символ Ha) по имени О. Гана.

Лит. Флеров Г. Н., Звара И., Химические элементы второй сотни. Сообщение Объединенного Института ядерных исследований. Д7–6013, Дубна, 1971; Келлер К., Химия трансурановых элементов, пер. с англ., М., 1976; Звара И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1983, т. 28, в. 6, с. 617–27. *Б. Ф. Мясоедов.*

НИНГИДРИ́НОВАЯ РЕА́КЦИЯ, цветная р-ция па α-аминокислоты, к-рую осуществляют нагреванием последних в щелочном р-ре избытка нингидрина (гидрата 1,2,3-индантриона, ф-ла I):



I



II

Образующееся соед. II имеет фиолетово-синюю окраску ($\lambda_{макс}$ 570 нм). Пролин и гидроксипролин, у к-рых нет α-аминогруппы, в р-ции с нингидрином образуют производное желтого цвета ($\lambda_{макс}$ 440 нм). Н. р. неспецифична, т. к. окрашенный продукт с нингидрином дают также NH_3 и др. соед., содержащие аминогруппу (в т. ч. белки и пептиды). Однако р-ции с этими соед. осуществляются без выделения CO_2 (Н. р. с выделением CO_2 специфична только для α-аминокислот).

Р-цию используют для колориметрич. количеств. определения α-аминокислот, в т. ч. в автоматич. аминокислотных анализаторах.

Лит.: Ленинджер А., Основы биохимии, пер. с англ., т. 1, М., 1985, с. 126–27. *П. Д. Решетов.*

НИОБА́ТЫ, соли гипотетич. ниобиевых к-т – метаниобаты $MNbO_3$, орто- M_3NbO_4, пиро- $M_4Nb_2O_7$ и полиниобаты $M_2O \cdot nNb_2O_5$, где M – однозарядный катион, $n = 2–12$ и более; существуют также Н. с двух- и трехзарядными катио-

нами металлов II–VIII гр. периодич. системы, а также Ti^{4+}, Zr^{4+} и Hf^{4+}. Н.– обычно соли к-т Nb(V). Известны Н. с отношением $M_2O:Nb_2O_5$ 3:2, 4:3, 2:1, 3:1, 16:5, 4:1, 5:1, а также 6:7, 4:5, 3:4, 2:3. Многие Н. образуют кристаллогидраты, а нек-рые существуют только в виде кристаллогидратов. Существуют смешанные Н. (напр., $NaBa_2Nb_5O_{15}$, $KBaSrNb_5O_{15}$), ниобато-танталаты и титанато-ниобаты. К собственно Н. близки по составу и св-вам пероксониобаты, многочисленные фторо-, оксофторо-, хлоро- и оксохлорониобаты (см. *Ниобия галогениды*), а также оксидные ниобиевые бронзы (см. *Бронзы оксидные*). Св-ва нек-рых Н. даны в таблице.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИОБАТОВ

Соединение	Т.пл., °С	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Р-римость в воде, моль/л	$\Delta H^0_{обр}$ в бесконечно разб. водном р-ре, кДж/моль
$LiNbO_3$	1254	– 1364,9	$2{,}8\cdot10^{-4}$ (25 °С)	– 1346,7
$NaNbO_3$	1417	– 1293	$5{,}9\cdot10^{-4}$ (25 °С)	– 1308,7
Na_3NbO_4	995	– 1813	–	–
$KNbO_3$	1039 (с разл.)	– 1268	* $8{,}7\cdot10^{-4}$ (25 °С)	– 1233
$AgNbO_3$	–	–	–	– 962,7
$MgNb_2O_6$	1570	–	$1{,}8\cdot10^{-6}$ (20 °С)	– 2604
$CaNb_2O_6$	1150	– 2707	$1{,}8\cdot10^{-6}$ (20 °С)	– 2679,6
$Ca_{11}Nb_4O_{21}$	2105	–	–	–
$SrNb_2O_6$	1500	– 2688,0	–	–
$BaNb_2O_6$	1455	–	$2{,}0\cdot10^{-6}$ (20 °С)	– 2660,5
$NaBa_2Nb_5O_{15}$	1440 (с разл.)	–	–	–
$NaBa_3Nb_5O_{14}F_2$	1290	–	–	–
$CdNb_2O_6$	1450	–	–	–
$AlNbO_4$	1560 (с разл.)	–	–	–
$LaNbO_4$	1620	–	–	–
$FeNb_2O_6$	1460	–	–	–
$TiNb_2O_7$	1498	–	–	–
$Zr_2Nb_2O_9$	1700	–	–	–

* Образует неск. модификаций.

Н. встречаются в виде редких минералов – луешита $NaNbO_3$, фересмита $CaNb_2O_6$, эльсвортита $CaNb_2O_6\cdot2H_2O$ и др.

Многие Н. имеют структуру типа перовскита, пирохлора, ильменита или ReO_3 и обладают пьезо- и сегнетоэлектрич. или электрооптич. св-вами. Метаниобаты Na и K при 400–800 °С выделяют O_2 и превращ. в ниобиевые оксидные бронзы. Большинство Н., кроме соед. щелочных металлов с отношением $M_2O:Nb_2O_5$ больше 1, не раств. в воде. Соли K, как правило, обладают более высокой р-римостью, чем соли Na. Наиб. изучены водорастворимые $K_8Nb_6O_{19}\times x H_2O$, $K_{14}(HNb_6O_{19})_2\cdot xH_2O$, $Na_8Nb_6O_{19}\cdot xH_2O$, $NaNbO_3\cdot3H_2O$.

Н. реагируют с фтористоводородной к-той, кипящей конц. H_2SO_4, расплавл. гидродифторидами щелочных металлов и аммония. Н. с высоким отношением $M_2O:Nb_2O_5$ гидролизуются водой, напр.:

$$6Na_3NbO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_8Nb_6O_{19} + 10NaOH$$

Н. получают спеканием стехиометрич. смесей порошкообразных Nb_2O_5 и оксидов, гидроксидов или карбонатов металлов, взаимод. Nb_2O_5 с р-рами щелочей, труднорастворимые Н.– осаждением из водных р-ров гексаниобатов K или Na, напр.:

$$Na_{14}Nb_{12}O_{37} + 7MgCl_2 \rightarrow Mg_7Nb_{12}O_{37} + 14NaCl$$

Многие Н.– $LiNbO_3$, $NaBa_2Nb_5O_{15}$, $K(Nb,Ta)O_3$, $KPb_2Nb_5O_{15}$ и др.– применяются или могут применяться в устройствах для акусто- и оптоэлектроники, как лазерные материалы. См. также *Литий ниобат*. *Э. Г. Раков.*

НИО́БИЙ (от имени Ниобы – дочери Тантала в др.-греч. мифологии; лат. Niobium) Nb, хим. элемент V гр. периодич. системы, ат. н. 41, ат. м. 92,9064. В природе один стабильный изотоп ^{93}Nb. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1{,}15\cdot10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4s^2\,4p^6\,4d^4\,5s^1$; степени окисления + 5, реже + 4, + 3, + 2 и + 1; энергии ионизации при последоват. переходе от Nb^0 к Nb^{7+} равны соотв. 6,882, 14,320, 25,05, 38,3, 50,6, 103 и 124,6 эВ; сродство к электрону 1,13 эВ; работа выхода электрона 4,01 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,6; атомный радиус 0,145 нм, ионные радиусы (в скобках указано координац. число) Nb^{2+} 0,085 нм (6), Nb^{3+} 0,086 нм (6), Nb^{4+} 0,082 нм (6), 0,092 нм (8), Nb^{5+} 0,062 нм (4), 0,078 нм (6), 0,083 нм (7), 0,088 нм (8).

Содержание в земной коре $2\cdot10^{-3}$% по массе. Встречается в природе обычно вместе с Та. Наиб. важные минералы – колумбит-танталит, пирохлор и лопарит. Колумбит-танталит $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ содержит 82–86% оксидов Nb и Та. При содержании Н. выше, чем Та, минерал наз. колумбитом, при обратном соотношении – танталитом. Пирохлор $(Na,Ca,Cc)_2(Nb,Ti)_2(OH,F)O_6$ обычно содержит 37,5–65,6% Nb_2O_5; лопарит $(Na,Ce,Ca,Sr)(Nb,Ti)O_3$ – 8–10% Nb_2O_5. Минералы Н. слабо парамагнитны и радиоактивны из-за примесей U и Th.

Колумбит встречается в изверженных пегматитах, биотитах и щелочных гранитах, иногда – в россыпных месторождениях (Нигерия), его часто добывают как побочный продукт обогащения оловянных концентратов. Пирохлор содержится в карбонатитах, щелочных породах (Канада), нефелин-сиенитовых пегматитах, в элювиальных продуктах выветривания сиенито-карбонатитов (Бразилия). Крупные залежи лопарита имеются в СССР.

Общие мировые запасы Н. (без СССР) оценивались (1980) в 18 млн. т, в пром. месторождениях – ок. 3,4 млн. т (из них 3,2 млн.т в Бразилии).

Свойства. Н.– блестящий серебристо-серый металл; кристаллич. решетка объемноцентрир. кубическая типа α-Fe, $a = 0{,}3294$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$; т. пл. 2477 °С, т. кип. ок. 4760 °С; плотн. 8,57 г/см^3; C^0_p 24,44 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}$ 31,0 кДж/моль (2477 °С), $\Delta H_{возг}$ 720 кДж/моль (0 К), $\Delta H_{исп}$ 662 кДж/моль (4760 °С); S^0_{298} 36,27 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким Н.: $\lg p(\text{Па}) = 13{,}877 - 40169/T$ ($2304 \leqslant T \leqslant 2596$ К); температурный коэф. линейного расширения $7{,}1\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (0–100 °С); теплопроводность 52,3 Вт/(м·К) при 20 °С и 65,2 Вт/(м·К) при 600 °С; ρ $1{,}522\cdot10^{-9}$ Ом·м при 0 °С, температурный коэф. ρ $3{,}95\times10^{-3}$ К$^{-1}$ (0–100 °С). Н. парамагнитен, уд. магн. восприимчивость $+2{,}28\cdot10^{-6}$ (18 °С). Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 9,28 К.

Чистый Н. легко обрабатывается давлением на холоду; жаропрочен; $\sigma_{раст}$ 342 МПа (20 °С) и 312 МПа (800 °С); относит. удлинение 19,2% (20 °С) и 20,7% (800 °С); твердость по Бринеллю 450 МПа для чистого металла и 750–1800 МПа для технического. Примеси H, N, C и O снижают пластичность Н. и повышают его твердость. В хрупкое состояние Н. переходит при т-рах от – 100 до – 200 °С.

Химически Н. довольно устойчив. В компактном виде начинает окисляться на воздухе выше 200 °С, давая *ниобия оксиды*, взаимод. с Cl_2 выше 200 °С, с F_2 и H_2 – выше 250 °С (интенсивно с H_2 – при 360 °С), с N_2 – выше 400 °С, с С и углеводородами – при 1200–1600 °С. На холоду не раств. в царской водке, соляной и серной к-тах, не реагирует с HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$, водным р-ром NH_3. Устойчив к расплавл. Li, Na, K, Sn, Pb, Bi, а также Hg. Раств. во фтористоводородной к-те, ее смесях с HNO_3, в расплавл. NH_4HF_2 и NaOH. Обратимо поглощает H_2, образуя твердый р-р внедрения (до 10 ат. % H) и гидрид состава NbH_x ($x = 0{,}7$–$1{,}0$) с ромбич. кристаллич. решеткой; для $NbH_{0,761}$ $\Delta H^0_{обр}$ – 74,0 кДж/моль; р-римость водорода в Н. меняется от 104 см^3/г при 20 °С до 4,0 см^3/г при 900 °С, выше 1000 °С H_2 практически не раств. в Н. Гидриды образуются также на первых стадиях растворения Н. во фтористоводородной

к-те, ее смеси с HNO_3 и расплаве NH_4HF_2, а также при электролизе к-т с катодом из Н. (таким путем получен $NbH_{2,00}$). Гидрирование Н. и дегидрирование при нагр. используют для получения мелкодисперсного металла.

При взаимодействии Н. с С образуется одна из трех фаз: твердый р-р С в металле, Nb_2C или NbC. Твердый р-р содержит 2 ат. % С при 2000 °С; р-римость С в Н. резко падает с понижением т-ры. Карбид Nb_2C образует три полиморфные модификации: до 1230 °С устойчива ромбич. α-фаза (пространств. группа *Pbcn*), при 1230 °С она превращ. в гексагон. β-фазу (пространств. группа $P6_322$), к-рая при 2450 °С переходит в др. гексагон.-γ-фазу (пространств. группа $P6_3/mmc$); т. пл. ок. 2990 °С (инконгруэнтно, с выделением твердого NbC_x). Для α-Nb_2C: C_p^0 63,51 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 188 кДж/моль; S^0_{298} 64,10 Дж/(моль·К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 9,2 К. Карбид NbC – кристаллы серого или серо-коричневого цвета, область гомогенности от $NbC_{0,70}$ до $NbC_{1,0}$; при 377 °С наблюдается полиморфный переход, высокотемпературная кубич. фаза ($a = 0{,}4458$ нм, пространств. группа $Fm3m$, плотн. 7,81 г/см³) инконгруэнтно плавится ок. 3390 °С; $\Delta H^0_{обр}$ – 135 кДж/моль; S^0_{298} 35,4 Дж/(моль·К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 12,1 К. Фаза $NbC_{0,80}$ имеет т. пл. ~ 3620 °С. NbC образует твердые р-ры с TaC, TiC, ZrC и др. В пром-сти NbC получают взаимод. Nb_2O_5 с сажей ок. 1800 °С в атмосфере H_2; м.б. также получен из элементов или нагреванием летучих галогенидов Н. в атмосфере углеводородов до 2300–2900 °С.

В системе Nb–N образуются: твердый р-р внедрения азота в Н. (α-фаза), нитриды Nb_2N (гексагон. β-фаза) и NbN (кубич. δ- и гексагон. θ-фазы) и еще неск. фаз. Р-римость N_2 в Н. при атм. давлении описывается ур-нием $c = 180\exp(-57300/RT)$ ат. % ($1073 \leqslant T \leqslant 1873$ К). β-Фаза гомогенна в области $NbN_{0,4}$–$NbN_{0,5}$; для нее $a = 0{,}3056$ нм, $c = 0{,}4995$ нм, пространств. группа $P6_3/mmc$; C_p^0 67 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 249 кДж/моль; S^0_{298} 79 Дж/(моль·К). Светло-серая с желтоватым блеском δ-фаза гомогенна в области $NbN_{0,88}$–$NbN_{1,06}$, для нее $a = 0{,}4373$–$0{,}4397$ нм, пространств. группа $Fm3m$. Для θ-фазы: C_p^0 37,5 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ –234 кДж/моль, S^0_{298} 33,3 Дж/(моль·К). Нитриды не раств. в соляной к-те, HNO_3 и H_2SO_4, при кипячении со щелочами выделяют NH_3, при нагр. на воздухе окисляются. Т-ры перехода в сверхпроводящее состояние для NbN_x с $x = 0{,}80$, 0,90, 0,93 и 1,00 равны соотв. 13,8, 16,0, 16,3 и 16,05 К. Нитриды получают нагреванием металла или гидрида Н. в атмосфере N_2 или NH_3 до 1100–1800 °С или взаимод. летучих галогенидов Н. с NH_3. Известны карбо- (получают взаимод. Nb, N_2 или NH_3 с углеводородами выше 1200 °С) и оксинитриды Н.

С фосфором Н. образуют фосфиды NbP и NbP_2, с As – арсениды NbAs и $NbAs_2$, с Sb – антимоиниды Nb_3Sb, Nb_5Sb_4, $NbSb_2$, с S – сульфиды NbS_3, NbS_2 и NbS. Станнид Nb_3Sn (т. пл. ~ 2130 °С) и германид Nb_3Ge (т. пл. ~ 1970 °С) – сверхпроводники с т-рами перехода в сверхпроводящее состояние соотв. 18,05 К и 23,2 К; получают их из простых в-в.

Н. образует бесцв. сульфаты. $Nb_2O_4SO_4$ – кристаллы с плотн. 3,6 г/см³; при 600–650 °С разлагается до Nb_2O_5; получают взаимод. Nb_2O_5 с 92,5%-ной H_2SO_4 в запаянных сосудах при 250–300 °С. $Nb_2O_3(SO_4)_2$ – кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 1{,}50$ нм, $c = 1{,}40$ нм, $z = 16$, плотн. 3,42 г/см³); при нагр. разлагается до $Nb_2O_4SO_4$; раств. в воде, причем р-римость растет с увеличением концентрации H_2SO_4 и достигает 4,60% по массе (в расчете на Nb_2O_5) при 20 °С и концентрации SO_3 76,68% по массе; получают нагреванием Nb_2O_5 с избытком конц. H_2SO_4 до 300–350 °С.

См. также *Ниобаты, Ниобийорганические соединения.*

Получение. Ок. 95% Н. получают из пирохлоровых, танталит-колумбитовых и лопаритовых руд. Руды обогащают гравитац. методами и флотацией, а также электромагн. или радиометрич. сепарацией, выделяя пирохлоровые и колумбитовые концентраты с содержанием Nb_2O_5 до 60%. Концентраты перерабатывают до феррониобия или техн. Nb_2O_5, реже – до $NbCl_5$ и K_2NbF_7 (см. *Ниобия галогениды*). Металлический Н. получают из Nb_2O_5, K_2NbF_7 или $NbCl_5$.

При произ-ве феррониобия смесь пирохлоровых концентратов с гематитом Fe_2O_3, порошкообразным Al и добавками флюса загружают в вертикальные водоохлаждаемые стальные или медные реакторы и с помощью спец. запала инициируют экзотермич. р-ции: $3Nb_2O_5 + 10Al \rightarrow 6Nb + 5Al_2O_3$; $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$. Затем сливают шлак, охлаждают и измельчают полученный сплав. Выход Н. в слиток при массе загрузки концентрата до 18 т достигает 98%.

Техн. Nb_2O_5 получают выщелачиванием Nb и Ta из концентратов и шлаков оловянной плавки действием фтористоводородной к-ты с послед. очисткой и разделением Nb и Ta экстракцией 100%-ным трибутилфосфатом, циклогексаноном, метилизобутилкетоном (реже – др. экстрагентами), реэкстракцией Н. действием водного р-ра NH_4F, осаждением из реэкстракта гидроксида Nb, его сушкой и прокаливанием.

По сульфатному способу концентраты обрабатывают H_2SO_4 или ее смесью с $(NH_4)_2SO_4$ при 150–300 °С, выщелачивают р-римые сульфаты водой, отделяют Nb и Ta от Ti, разделяют и очищают Nb и Ta экстракцией их фторидных или оксофторидных комплексов, выделяя затем Nb_2O_5.

Хлоридный способ предусматривает смешивание концентрата с коксом, брикетирование и хлорирование брикетов в шахтной печи при 700–800 °С или хлорирование непосредственно порошкообразного концентрата и кокса в солевом хлоридном расплаве на основе NaCl и KCl. Далее проводят отделение летучих хлоридов Nb и Ta, их разделение и очистку ректификацией и раздельный гидролиз водой с прокаливанием осадка гидроксида Н. Иногда хлорируют феррониобий или отходы металла.

Восстанавливают Nb_2O_5 до металла алюмино- или карботермически либо нагреванием смеси Nb_2O_5 и NbC при 1800–1900 °С в вакууме. Применяют также натриетермич. восстановление K_2NbF_7, электролитич. восстановление Nb_2O_5 или K_2NbF_7 в расплаве K_2NbF_7 и хлоридов щелочных металлов. Особо чистый металл или покрытия из Н. на др. металлах получают восстановлением $NbCl_5$ водородом при т-рах выше 1000 °С.

Порошкообразный Н. брикетируют, спекают штабики переплавляют их в вакууме в электродуговых или электронолучевых печах. На начальных стадиях очистки применяют также электролиз с расходуемым электродом в расплаве KCl–NaCl.

Описаны способы переработки концентратов Н. с использованием жидких и газообразных фторирующих реагентов.

Определение. Н. определяют гравиметрически с использованием в качестве осадителей таннина, купферона, 8-гидроксихинолина и др. с послед. прокаливанием до Nb_2O_5. Применяют также колориметрич. (с добавлением в исследуемый р-р H_2O_2, KSCN или соляной к-ты), радиометрич. (по ^{95}Nb) и разл. спектральные методы. Для перевода соединений Н. в р-р используют фтористоводородную к-ту или сплавляют с $NaHSO_4$ либо $K_2S_2O_7$ (реже – с K_2CO_3, KOH), выщелачивая затем плав насыщ. р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ в 20%-ном р-ре винной к-ты. Др. элементы отделяют от Н. осаждением их сульфидов при действии H_2S или $(NH_4)_2S$; титан отделяют в виде титанилсалициловой к-ты или жидкостной экстракцией.

Применение. Ок. 40–50% производимого Н. используют для микролегирования сталей (концентрация Н. 0,05–0,10% по массе), 20–30% – при получении нержавеющих и жаростойких сталей (0,2–1,2% Н.), 20–25% – при получении жаропрочных сплавов на основе Ni или Fe (1–5% Н.), 1–3% – в виде металла и сплавов на основе ниобия. Н. и сплавы на его основе находят ограниченное применение в соплах ракет и ядерных реакторах. В электронике порошкообразный Н. – заменитель Ta в электролитич. конденсаторах. См. также *Ниобия сплавы.*

Карбид Н.– промежут. продукт при получении Н. или $NbCl_5$, материал высокотемпературных нагревателей, в конструкциях высокотемпературных газоохлаждаемых ядерных реакторов, вместе с карбидами Та и Ti – компонент твердых сплавов на основе WC и Co. Нитрид NbN применяют для изготовления сверхпроводящих болометров, мишеней передающих телевизионных трубок. Карбонитрид $NbC_{0,25}N_{0,75}$ используют при изготовлении сверхпроводящих квантовых интерференц. устройств, высокочастотных резонаторов с высокими значениями добротности; перспективен для использования в магн. системах реакторов термоядерного синтеза. Металлиды Nb_3Sn и Nb_3Ge применяют при изготовлении соленоидов сверхпроводящих устройств; Nb_3Ge перспективен для использования в магнитах МГД-генераторов и др. электротехн. устройств. См. также *Лития ниобат*.

Мировое произ-во (без СССР, 1980) Н. в виде металла и сплавов ок. 15 тыс. т, в т. ч. 0,4 тыс. т – из шлаков оловянной плавки.

Н. открыл в 1801 Ч. Хатчет и назвал его «колумбием», заново Н. открыт в 1845 Г. Розе. Идентичность колумбия и Н. была доказана позднее.

ПДК Н. в воде 0,01 мг/л, для нитрида Н. в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³.

Лит.: Горощенко Я. Г., Химия ниобия и тантала, К., 1965; Киффер Р., Браун Х., Ванадий, ниобий, тантал, пер. с нем., М., 1968; Фейрбротер Ф., Химия ниобия и тантала, пер. с англ., М., 1972; Берлин И. К., Вайсенберг А. И., в кн.: Металлургия цветных и редких металлов, т. 10, М., 1977, с. 37–72; Патрикеев Ю. Б., Воробьева Н. С., Зайцев А. Б., «Цветная металлургия», 1985, № 3, с. 90–92; Gupta C. K., «International Metals Reviews», 1984, v. 29, № 6, p. 405–44.

Э. Г. Раков, В. А. Мусорин.

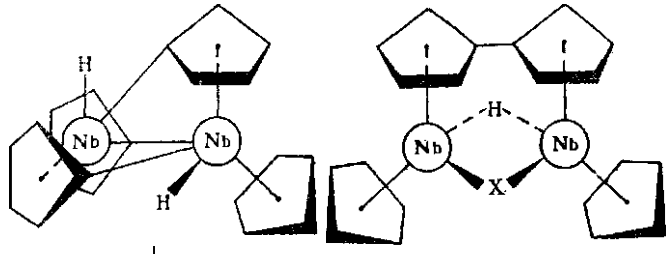
НИОБИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Nb—C. Разделяют на производные карбонилов Nb и комплексы σ- и π-типов. Такое деление условно; большинство синтезир. комплексов относят одновременно к двум или всем трем типам. Для Н.с. характерны св-ва металлоорг. соед. переходных металлов. Формальная степень окисления Nb в Н. с. от +5 до −1.

Химия Н. с. развита недостаточно широко. Осн. причина – высокая хим. активность большинства соед., предъявляющая жесткие требования к технике эксперимента.

Практически все типы Н. с. синтезируют из $NbCl_5$. Так, восстановит. карбонилированием получают $[Nb(CO)_6]^-$; из последнего фотохим. замещением – анионные Н.с. $[Nb(CO)_5L]^-$, $[Nb(CO)_4(L_2)]^-$, $[Nb(CO)_2(L_2)_2]^-$ [L – фосфин, амин, олефин и др., $L_2 = R_2P(CH_2)_2PR_2$] и нейтральные соед. $[Nb(CO)_2(L_2)_2X]$ (X = H, Hal, Alk, Ar, R_3PAu, HgHal, RHg, R_3Sn, R_3Si и др.).

Из производных карбонилов Nb наиб. важен $[Nb(CO)_4Cp]$ (Cp = η^5-C_5H_5). Разработаны препаративные способы его синтеза из $[Nb(CO)_6]^-$, $NbCl_5$ и $[NbCl_4Cp]$; изучены р-ции фотохим. замещения 1–3 CO-лигандов на др. лиганды: алкены, диены, алкины, фосфорорг. молекулы, амины, серосодержащие группы и др. Из $[Nb(CO)_4Cp]$ получен ряд би- и полиядерных интерметаллич. комплексов и соед. кластерного типа, напр. $[\{Nb(CO)_3Cp\}_2(\mu\text{-}MR_2)_2]$, где M = Si, Ge, Sn, Pb; $[Nb_3(CO)_6(\mu\text{-}CO)Cp_3]$ и др. (μ обозначает мостиковый лиганд).

Среди Н. с. с орг. π-лигандами наиб. значение имеют ниобоценовые комплексы трех типов: $[NbX_3Cp_2]$, $[NbX_2Cp_2]$ и $[Nb(L)XCp_2]$, где X – разл. одноэлектронные лиганды: гидриды, галогены, орг. радикалы, металлы и др. В основе их синтеза лежит р-ция между NaCp и $NbCl_5$. При действии восстановителей из ниобоценовых комплексов получают разл. бисметаллоцены, напр. соед. ф-л I и II.



I II

Н.с. с одноэлектронными σ-связанными лигандами известны для Nb в степенях окисления +4 и +5. Их получают обменными р-циями между галогенидами $NbCl_5$, $NbCl_4$, $[NbCl_2Cp_2]$ и орг. соед. металлов ($[NbCl_4Cp]$ получают из $NbCl_5$ и $[SnR_3Cp]$). Замена атомов галогенов протекает последовательно, поэтому удается получить производные с неполностью замещенными атомами галогенов. Они термически неустойчивы. Относительно стабильны комплексы с объемистыми радикалами, в к-рых отсутствуют β-атомы Н. Практич. применения Н.с. пока не нашли.

Лит.: Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, ... титана, ванадия, хрома, марганца, лантаноиды и актиноиды, кн. 1, под ... А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М., 1974, с. 434–51; Labinger J. ... Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, F. G. ... E. W. Abel, v. 3, N.Y., 1982, p. 705–78.

Д. А. Г...

НИО́БИЯ ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Известны пентагалогениды NbX_5, тетрагалогениды NbX_4 (большинство содержат группы Nb_2), тригалогениды – фазы состава $NbX_{2,67}$ (содержат группы Nb_3X_8) – NbX_{3+x} (содержат группы Nb_3 и Nb_2), галогениды Nb_6X_{11}, Nb_6X_{14} и Nb_6X_{15} с октаэдрич. группировками Nb_6, оксигалогениды $NbOX_3$, NbO_2X и др., галогенсодержащие к-ты Nb, фторо-, оксофторо-, пероксофторо-, хлоро-, оксохлорониобаты, а также смешанные Н.г., напр. $NbCl_4F$, тио- и селеногалогениды, напр. NbS_2X_2, $NbSe_2X_2$. Св-ва важнейших Н.г. приведены в таблице.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ НИОБИЯ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Показатель	NbF_5	NbF_4	NbO_2F	$K_2[NbF_7]$	$NbCl_5$	$NbCl_4$	$NbOCl_3$	$NbBr_5$	NbI_5
Цвет	Бесцв.	Черный	Бесцв.	Бесцв.	Лимонно-желтый	Коричневый, темно-фиолетовый	Бесцв.	Коричневый, черный, желтый, красный	Бронзовый
Сингония	Моноклинная	Тетрагон.	Кубич.	Моноклинная	Моноклинная	–	Тетрагон.	Ромбич.	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки:									
a, нм	0,962	0,4082	0,3902	0,585	1,803	–	1,087	–	1,058
b, нм	1,443	–	–	1,267	1,796	–	–	–	0,658
c, нм	0,512	0,8161	–	0,580	0,585	–	0,396	–	1,388
угол, град	96,1		–	90,0	90,6	–	–	–	109,1
Число формульных единиц в ячейке	8	2	1	4	12	–	4	–	4
Пространств. группа	*C*2/*m*	–	*Pm*3*m*	–	*C*2/*m*	–	$P4_2/mnm$	–	$P2_1/c$
Т.пл., °C	79,5[a]	–	–	735	205,0[a]	–	429	267,5[c]	310
Плотн., г/см³	3,293	4,01	4,02	3,20	2,75	3,23	3,27	4,36	5,29
C_p^0, Дж/(моль·К)	134,8	87,0[b]	79,0	–	147,9	120	120	156	156
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−1813,8		−1161	−3093,4	−795	−693,7	−878	−556,0	−271
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	157,3	325,5[b]	87	–	226	184	142	305	343

[a] Т.кип. 234,5 °C. [b] Для газа. [c] Т.кип. 247,5 °C. [d] Т.кип. 362,0 °C.

Пентафторид ниобия NbF_5 в парах ниже 400 °С полимеризован; $\Delta H^0_{пл}$ 12,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 51 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p(\text{Па}) = 10{,}497 - 2778/T$ ($373 \leqslant T \leqslant 423$ К). Гидролизуется водой; восстанавливается Si, Nb и др. металлами до низших фторидов, выше 900 °С водородом – до металла. NbF_5 – к-та Льюиса. Образует фторониобаты $M[Nb_3F_{16}]$, $M[Nb_2F_{11}]$, $M[NbF_6]$ и др. Получают взаимод. Nb либо Nb_2O_5 с F_2 при 300–450 °С или Nb с газообразным HF при 250–400 °С. NbF_5 – промежут. продукт при получении Nb и Nb_2O_5; перспективен как реагент для получения покрытий из Nb и катализаторов гидрирования нефтепродуктов. Тетрафторид ниобия NbF_4 при 350–500 °С диспропорционирует до Nb_6F_{15} и NbF_5; гидролизуется водой. Фторид Nb_6F_{15} – темно-коричневые кристаллы с кубич. решеткой; выше 700 °С диспропорционирует до Nb и NbF_5. Диоксифторид NbO_2F выше 550 °С диспропорционирует до Nb_3O_7F (далее до Nb_2O_5) и газообразного оксотрифторида $NbOF_3$; получают выпариванием досуха р-ра Nb во фтористоводородной к-те, взаимод. Nb_2O_5 с F_2, HF, NbF_5. При растворении Nb_2O_5 во фтористоводородной к-те образуются фторокислоты ниобия $Nb_2F_{11} \cdot 4H_2O$, $HNbF_6 \cdot 6H_2O$ и $HNbF_6 \cdot H_2O$.

Гептафторониобат калия $K_2[NbF_7]$ плохо раств. во фтористоводородной к-те (~ 3,5% по массе в пересчете на NbF_5 в 25%-ной HF); получают действием KCl на р-р Nb во фтористоводородной к-те; применяют для электролитич. или металлотермич. получения Nb. Гексафтороксониобат аммония $(NH_4)_3[NbOF_6]$ – бесцв. кристаллы с кубич. решеткой; плотн. 2,28 г/см³; при 255, 320 и 420 °С ступенчато разлагается до $NbOF_3$, NbO_2F и паров NbF_5; получают взаимод. Nb_2O_5 с NH_4HF_2, как примесь при осаждении гидроксида Nb действием водн. NH_3 на фторидные р-ры Nb.

Для пентахлорида ниобия $NbCl_5$ т-ра полиморфного перехода 183 °С, ΔH перехода 6,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 34 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 52 кДж/моль; ур-ния температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{Па}) = 24{,}3834 - 5353/T - 3{,}2204 \lg T - 7649/T^2$ ($350 \leqslant T \leqslant 383$ К), $\lg p(\text{Па}) = 10{,}49 - 2870/T$ ($483 \leqslant T \leqslant 572$ К); гидролизуется водой; раств. в CCl_4, бензоле, толуоле и др. орг. р-рителях; образует аддукты с орг. основаниями, с хлоридами металлов – хлорониобаты $M[NbCl_6]$. Получают взаимод. Nb с Cl_2 или CCl_4 при 300–500 °С, Nb_2O_5 с CCl_4, смесей Nb_2O_5 (или концентратов Nb с C) с Cl_2. $NbCl_5$ – промежут. продукт при получении чистого Nb_2O_5, покрытий и монокристаллов из Nb хим. осаждением из газовой фазы ($NbCl_5 + 2{,}5\,H_2 \xrightarrow{800-2000\,^\circ C} Nb + 5HCl$) или поликристаллич. Nb электролизом в среде NaCl–KCl. Тетрахлорид ниобия $NbCl_4$ выше 300 °С диспропорционирует до $NbCl_3$ и $NbCl_5$, возгоняется в парах $NbCl_5$; раств. в воде, давая синие р-ры; образует аддукты с орг. основаниями; получают взаимод. $NbCl_5$ с H_2, Nb или др. металлами при 450–500 °С. Трихлорид состава $NbCl_{2,67}$–$NbCl_{3,13}$ выделяют при взаимод. $NbCl_5$ с H_2 при 500–550 °С; не раств. в воде и разб. к-тах, окисляется конц. HNO_3. Низшие хлориды – зеленый Nb_3Cl_8 и черный Nb_6Cl_{14} получают при термич. разложении $NbCl_4$. Оксотрихлорид $NbOCl_3$ получают взаимод. $NbCl_5$ с O_2 при 150–300 °С, $NbCl_5$ с Nb_2O_5 при 200–350 °С, как побочный продукт при получении $NbCl_5$.

Пентабромид $NbBr_5$ получают из Nb и Br_2 при 500 °С, тетрабромид $NbBr_4$ (коричневое твердое в-во) – р-цией $NbBr_5$ с Nb при 200–400 °С. Пентаиодид NbI_5 (разлагается при нагр., гидролизуется водой) синтезируют из Nb и I_2 при 250–600 °С, тетраиодид NbI_4, триодид NbI_3 и низшие иодиды – при термич. разложении NbI_5.

Э. Г. Ржов, В. А. Мусорин.

НИО́БИЯ ОКСИ́ДЫ. Наиб. известны монооксид NbO, диоксид NbO_2, оксид Nb(V) (пентаоксид диниобия) Nb_2O_5 с узкими областями гомогенности. Кроме того, существует неск. метастабильных оксидов (их св-ва мало изучены) NbO_x ($x \sim {}^1/_6 - {}^1/_2$), к-рые образуются в виде пленок на начальных стадиях окисления Nb и при распаде пересыщ. твердых р-ров кислорода в ниобии. Найдено также неск. оксидов состава $NbO_{2,42-2,50}$. При нагр. на воздухе или в среде O_2 все низшие оксиды окисляются до Nb_2O_5.

Оксид ниобия(V) Nb_2O_5 – бесцв. кристаллы; для него описано не менее 10 кристаллич. модификаций (см. табл.), причем стабильна при 0,1 МПа только β-форма (*H*-Nb_2O_5), в к-рую остальные превращ. при нагр. до 1000–1100 °С. При нагр. $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ или аморфного Nb_2O_5 на воздухе до 600–800 °С получают α-Nb_2O_5 (*T*-Nb_2O_5), к-рый необратимо превращ. в α′-форму (*B*-Nb_2O_5), а затем при 957 °С – в β-Nb_2O_5. *B*-модификация имеет наиб. плотн. (5,29 г/см³). Остальные модификации (вероятно, стабилизируются примесями) получают методом хим. транспортных р-ций из хлоридов, бромидов или фторидов Nb(V). Структура β-Nb_2O_5 построена из блоков октаэдров, связанных общими вершинами, между собой блоки соединены ребрами; т.пл. 1510 °С; плотн. 4,55 г/см³; давление пара при 1720 К менее $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ Па; C^0_p 132,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 1897,9 кДж/моль; S^0_{298} 137,2 Дж/(моль·К); полупроводник, ширина запрещенной зоны 1,65 эВ (300 К). Nb_2O_5 не раств. в воде и почти не раств. в к-тах, кроме фтористоводородной, с к-рой образует H_2NbF_7 или H_2NbOF_5. Водородом восстанавливается до низших оксидов, с NH_3 при 530–830 °С образует NbN, с Cl_2 при 1000–1060 °С и с CCl_4 при 230 °С – оксихлориды и пентахлорид Nb. При нагр. Nb_2O_5 с др. оксидами получают многочисл. *ниобаты*, а также двойные оксиды со структурами, близкими к β-Nb_2O_5, к-рые считались ранее твердыми р-рами ($Ti_2Nb_{10}O_{29}$, $FeNb_{49}O_{124}$ и т. д.).

Получают Nb_2O_5 прокаливанием гидроксида Nb(V) при 600–1000 °С, гидролизом $NbCl_5$, сжиганием Nb или его карбида в кислороде. Nb_2O_5 – промежут. продукт при получении Nb, его сплавов, NbC, ниобатов и др. соед., компонент огнеупоров, кермстов, керамики, стекол с высоким коэф. преломления, не пропускающих ИК излучение.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДОВ НИОБИЯ

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки				Число формульных единиц в ячейке	Пространств. группа
		a, нм	*b*, нм	*c*, нм	угол, град		
NbO	Кубич.	0,42101	–	–	–	3	$Fm3m$
α-NbO_2	Тетрагон.	1,3690	–	0,59871	–	32	$I4_1/a$
β-NbO_2	То же	0,9693	–	0,5985	–	16	$I4$
β-$Nb_{12}O_{29}$	Ромбич.	2,072	0,3825	2,899	–	4	$Cmcm$
α-$Nb_{12}O_{29}$	Моноклинная	2,073	0,3835	1,767	112,90	2	$C2/m$
$Nb_{22}O_{54}$	То же	2,186	0,3822	1,575	122,50	1	–
$Nb_{25}O_{62}$	-»-	2,990	0,3827	2,119	94,97	2	$C2/m$
$Nb_{47}O_{116}$	-»-	5,774	0,3823	2,118	105,32	2	–
α-Nb_2O_5	Ромбич.	0,623	4,380	0,391	–	12	–
α′-Nb_2O_5	Моноклинная	1,273	0,488	0,556	105,1	4	$C2/c$
β-Nb_2O_5	То же	2,126	0,3821	1,935	119,74	14	$P2$

Монооксид NbO – серые кристаллы со структурой типа NaCl с упорядоченным расположением вакансий ниобия и кислорода; макс. область гомогенности $NbO_{0,982-1,008}$; т. пл. 1945 °С; плотн. 7,26 г/см³; C_p^0 41,25 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 405,85 кДж/моль; S^0_{298} 50,2 Дж/(моль·К); обладает металлич. проводимостью, $\rho 10^{-5}$ Ом·см (300 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 1,5 К; ок. 2330 °С интенсивно испаряется с диспропорционированием на Nb и O_2, что используется при рафинировании Nb методом электронолучевой плавки; получают восстановлением Nb_2O_5 водородом ок. 1030 °С или спеканием смеси Nb и Nb_2O_5 в вакууме при 1130–1330 °С.

Диоксид NbO_2 – черные кристаллы. Низкотемпературная α-форма имеет искаженную структуру рутила (из-за образования связей Nb—Nb); т. пл. 1917 °С; плотн. 5,98 г/см³; давление пара 1,49 Па при 2122 К; C_p^0 57,49 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 795,38 кДж/моль; S^0_{298} 54,52 Дж/(моль·К); полупроводник, ширина запрещенной зоны 0,26 эВ (300 К); ρ 14 Ом·см (300 К). При 797 °С α-форма переходит в модификацию с неискаженной структурой рутила и металлич. проводимостью, ΔH перехода 2,5 кДж/моль. Методом хим. транспортных р-ций из $NbCl_5$ или Nb_3O_7Cl получен β-NbO_2 (отношение O:Nb = 1,990–1,988) с иным типом искажения структуры рутила; вероятно, метастабилен. В системах с диоксидами MO_2 (M = V, Ti, Ta, Mo) помимо твердых р-ров найдены фазы с неискаженной структурой рутила $Nb_{1-z}M_xO_2$. Получают NbO_2 спеканием смеси Nb_2O_5 и Nb в вакууме при 1130 °С или как промежут. продукт при восстановлении Nb_2O_5 водородом.

В системе Nb–O с областью гомогенности $NbO_{2,42-2,50}$ обнаружено неск. оксидов сложного состава, разлагающихся по перитектич. р-циям. Они имеют структуру, родственную β-Nb_2O_5, и ранее принимались за одну фазу переменного состава Nb_2O_{5-x}. В системе Nb–O найдены три эвтектики: р-р O_2 в Nb–NbO, т-ра 1915 °С; NbO–NbO_2, т-ра 1810 °С; NbO_2–Nb_2O_5, т-ра 1510 °С.

Лит.: Rao C. N. R., Rao G. V. Subba, Transition metal oxides, Wash., 1974, p. 92–99 (National Standart reference date system, v. 49). См. также лит. при ст. *Ниобий*.
Л. М. Ковба.

НИО́БИЯ СПЛА́ВЫ, обладают высокой мех. прочностью и жаропрочностью при 800–1300 °С, стойкостью во мн. разб. к-тах, расплавах щелочных и др. легкоплавких металлов, хорошей свариваемостью аргонодуговой или электронолучевой сваркой; тугоплавки (т. пл. ~ 2400 °С). Легирующие элементы – тугоплавкие переходные металлы (Ti, Zr, V, Mo, W), а также Al, Sn, Ge и др., содержание к-рых колеблется от 0,8–1,2 до 25–45% по массе; отдельные Н.с. содержат 0,1–0,4% C, РЗЭ (La или Ce). В кол-вах меньших 0,005–0,05% в Н.с. всегда присутствуют примеси C, O, N, H. При нагр. на воздухе и др. окислит. средах выше 400 °С Н.с. окисляются.

Слитки деформируемых Н.с. получают вакуумной плавкой (электродуговой, электронолучевой, гарнисажной и др.), а из них – разл. полуфабрикаты (листы, прутки, трубы, поковки, штамповки и др.). При изготовлении высоколегированных Н.с. для равномерного распределения легирующих элементов используют двойной переплав. Примеси ухудшают деформируемость Н.с. при обработке давлением и пластичность сварных соед. вследствие образования твердых р-ров внедрения и разл. фаз (карбидов, оксидов, нитридов и др.). В качестве литейных Н.с. используют те же деформируемые сплавы.

По назначению Н.с. разделяют на жаропрочные (конструкционные), коррозионностойкие и прецизионные.

Основа жаропрочных Н.с., содержащих 5–15% W, 2–10% Mo, 0,8–1,2% Zr, – твердый р-р с объемноцентрир. кубич. решеткой; при 1100–1300 °С $\sigma_{раст}$ 150–200 МПа, $\sigma_{раст}$ за 100 ч (длит. прочность) 70–100 МПа.

Осн. вид термич. обработки – отжиг; Н.с. с содержанием 0,1–0,4% C можно упрочнять закалкой и старением. Используют в ядерной энергетике (оболочки твэлов, трубопроводы), авиац. и космич. технике (детали газовых турбин, передние кромки и обтекатели летательных аппаратов, антенны космич. кораблей). Для защиты от окисления на детали из Н.с. наносят покрытия; металлич. (напр., Cr), силицидные ($MoSi_2$), алюминидные ($NbAl_3$), оксидные (Al_2O_3, ZrO_2, HfO_2).

Коррозионностойкие Н.с. содержат гл. обр. Nb и Ta; для замены дефицитного Ta легируют Ti, V и Mo. При содержании 5–20% Ti или V Н.с. стойки в кипящих р-рах 0,5–20%-ной H_2SO_4, H_3PO_4 и HCl, при содержании 10–25% Mo и 20–50% Ta – в более конц. р-рах этих к-т. Применяют для изготовления хим. оборудования, работающего в агрессивных средах (см. также *Тантала сплавы*).

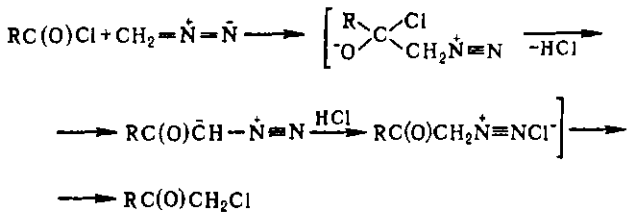
Прецизионные Н.с. разделяют на сверхпроводящие и сплавы с заданными значениями коэф. термич. расширения. Среди первых наиб. распространены Н.с. с содержанием 25–45% Ti и (или) Zr (твердые р-ры, обрабатываются давлением) и хрупкие соед. Nb с кубич. решеткой – Nb_3Al, Nb_3Sn, Nb_3Ge и др. Применяют в виде проволоки и ленты для намотки соленоидов, создающих сильные магн. поля ($7,9\cdot10^6$–$19,9\cdot10^6$ А/м). Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние для твердых р-ров 8–11 К, для соед. Nb – 18–20 К.

Н.с., содержащие 8–10% W и 1–2% Zr, имеют коэф. термич. расширения такой же, как у Ta, и применяются наряду с ним в электровакуумных приборах гл. обр. при пайке со стеклом.

Лит.: Мальцев М. В., Байков А. И., Соловьев В. Я., Технология производства ниобия и его сплавов, М., 1966; Тугоплавкие материалы в машиностроении Сборник. М., 1967; Сверхпроводящие материалы, М., 1976; Зеликман А. Н., Металлургия тугоплавких редких металлов, М., 1986, с. 227–94.
А. М. Захаров.

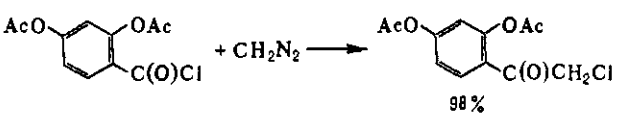
НИОКСИ́М, то же, что 1,2-*циклогександиоксим*.

НИ́РЕНШТАЙНА РЕА́КЦИЯ (Клиббенса–Ниренштайна р-ция), получение жирно-ароматич. хлорметилкетонов взаимод. хлорангидридов карбоновых к-т с диазометаном:

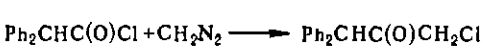


Р-цию осуществляют обычно при комнатной т-ре, прибавляя избыток р-ра диазометана к р-ру хлорангидрида в эфире или бензоле. Выходы хлорметилкетонов 65–95%. При обратном порядке прибавления реагентов образуются диазокетоны (см. *Арндта–Айстерта реакция*).

В Н.р. легко вступают хлорангидриды замещенных бензойной к-ты (содержащих в кольце, напр., нитро-, метокси- или ацилоксигруппы) или фенилуксусных к-т, напр.:

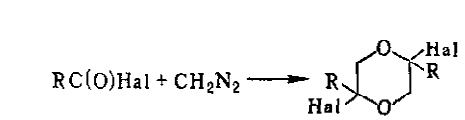


98%



82%

Побочный процесс – образование дигалоген-1,4-диоксанов:

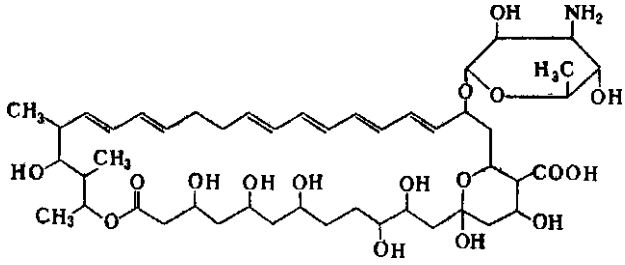


Эта р-ция становится преобладающей при использовании бромангидридов или стерически затрудненных хлорангидридов, напр. $Ph_3CC(O)Cl$.

Н.р. имеет препаративное значение; ее открыли в 1915 М. Ниренштайн и Д. Клиббенс.

Лит.: Клупянц И.Л., Кисель Я.М., Быховская Э.Г., «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1956, № 3, с. 377–79; Miyahara Y., «J. Heterocycl. Chem.», 1979, v. 16, № 6, p. 1147–51. *К. В. Вацуро.*

НИСТАТИ́Н (фунгицидин, антикандин, фунгистатин, микостатин, нистафунгин), полиеновый макролидный антибиотик. Препараты Н. представляют собой смесь трех компонентов, близких по своим физ.-хим. и биол. св-вам. Полностью установлена структура только нистатина А (см. ф-лу), мол. м. 926,06,– наиб. активного и стабильного компонента.



Н.– бесцв. кристаллы, хорошо раств. в ДМФА, ДМСО, пропиленгликоле, пиридине, ледяной CH_3COOH, хуже – в метаноле, этаноле, бутаноле и диоксане, практически не раств. в воде, диэтиловом эфире, $CHCl_3$, гексане. При 160 °С разлагается частично, при 250 °С – полностью. Чувствителен к действию света, влаги, окислителей (в т.ч. O_2 воздуха), разрушается в кислой и щелочной средах.

Продуцент Н.– Streptomyces nouresii. Биосинтез осуществляют в управляемых условиях культивирования при дробном введении углеводов. Это позволяет интенсифицировать процесс и способствует преимуществ. синтезу нистатина А. Н. накапливается в мицелии, откуда его извлекают экстракцией низшими жирными спиртами, ацетоном или ДМСО. Из экстрактов Н. выделяют фракционным осаждением или концентрированием в вакууме, затем препарат промывают водой и хлороформом и сушат в вакууме.

Н. действует против патогенных грибов, особенно грибов рода Candida. В отношении бактерий неактивен. Механизм противогрибкового действия Н. объясняется избират. гидрофобным связыванием со стеринами мембран грибковых клеток. Это сопровождается нарушением мембранной проницаемости, потерей клеткой низкомол. в-в (в частности, коферментов) и белков, что приводит к нарушению процессов синтеза в клетке и ее гибели. Избирательность действия полиеновых антибиотиков связывают с тем, что клеточные мембраны грибов, в отличие от клеточных мембран млекопитающих, содержат преим. эргостерин, а не холестерин.

Применяют Н. для профилактики и лечения кандидозов кожи, слизистых оболочек, желудочно-кишечного тракта.

Лит.: Рудзит Э.А., «Химико-фармацевтический журнал», 1978, № 7, с. 39–53; Майданов В.В., Егуткин Н.Л., Никитин Ю.Е., «Антибиотики», 1983, № 7, с. 502–504. *О. В. Бакланова.*

НИТЕВИ́ДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ («усы», вискерсы), монокристаллы в виде игл или волокон. Размеры Н.к. в одном направлении во много раз больше, чем в остальных: типичная длина от 0,5 мм до неск. мм, диаметр 0,5–50 мкм. Форма поперечного сечения Н.к. зависит от типа кристаллич. ячейки данного соед. и м.б. треугольной, квадратной, шестиугольной и др. Иногда Н.к. имеют вид тонких трубок, лент, пластинок или спирально свернутого «рулета». Наиб. изучены Н.к. кремния, углерода (графит), металлов, оксидов Al и Zr, карбидов Si, B, Hf и W, нитридов Al и B (см. табл.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кристалл	Плотность, г/см³	Т.пл., °С	Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа*	Модуль упругости σ, ГПа
С (графит)	2,25–2,26	3600–3650	20–24,5	980–1160
Fe	7,8	1540	13,4	200–300
Al_2O_3	3,95–3,96	2000–2100	19–28	450–1030
BeO	1,8	2550	13,8–19,3	600–730
SiC	3,1–3,2	2200–2830	7–32	400–880
BN	3,2	2900–2970	3,5–10	380–400
AlN	3,3	2200	14–20	320–360

* Разброс значений определяется размерами Н.к. и методом выращивания.

Н.к. характеризуются высокой однородностью и совершенством структуры и пов-сти. В очень тонких (диаметр < 1 мкм) Н.к., как правило, нет дислокаций, у них высокосовершенная пов-сть. С увеличением размеров кристаллов в процессе роста могут образовываться дислокации, на пов-сти кристаллов часто наблюдаются ступени роста и др. дефекты (см. *Дефекты* в кристаллах).

Бездислокационные Н.к. существенно отличаются по своим мех. и физ. св-вам от обычных монокристаллов и поликристаллич. материалов. Так, макс. прочность Н.к. обычно составляет не менее 20–30% от теоретической, модуль упругости достигает теоретич. значений для монокристаллов с идеальной структурой. Кроме обычной статич. прочности Н.к. (особенно очень тонкие) отличаются большой усталостной прочностью, способностью выдерживать упругие деформации до ~ 3% и сохранять свою прочность при т-рах, близких к т-рам плавления.

Особые тепловые, электрич. и магн. св-ва металлических Н.к. также объясняются высоким совершенством их пов-сти. Так, они обладают более высокой теплопроводностью и электрич. проводимостью, чем обычные монокристаллы. Коэрцитивная сила тонких ферромагнитных Н.к. также значительно выше – для Fe она достигает 40 кА/м. У относительно толстых Н.к. вблизи поверхностных дефектов часто зарождаются домены, что вызывает уменьшение коэрцитивной силы.

Осн. способы выращивания Н.к.– осаждение из газовой фазы и кристаллизация из р-ров и расплавов по методам *монокристаллов выращивания*. Н.к. образуются вследствие высокой скорости роста в определенном кристаллографич. направлении, напр. по нормали к плотноупакованной грани. Скорость удлинения во много раз больше, чем скорость роста обычных кристаллов (в газовой фазе обычно ок. 0,01 мм/с, иногда 1–2 см/с).

Рост Н.к. может происходить из газовой (паровой) фазы, р-ра, расплава или твердой фазы. Рост из газовой фазы осуществляется путем конденсации паров либо вследствие р-ций разложения летучих в-в (хлоридов, силанов и др.).

Рост из газа или пара в системе пар – жидкость – кристалл (ПЖК-метод) происходит с вершины кристалла через промежут. жидкую фазу, находящуюся на вершине кристалла в виде капли, содержащей пересыщ. р-р кристаллизующегося в-ва в р-рителе. Кристаллизующееся в-во диффундирует в эту каплю, осаждается на границе жидкость – кристалл, а капля остается на вершине. По этому механизму Н.к. растут на тех участках к.-л. подложки, на к-рой есть р-ритель.

При росте Н.к. из р-ров или твердой фазы существ. роль играют винтовые дислокации, по к-рым и происходит преимуществ. рост кристалла. При этом вершина или основание (напр., при росте из твердой фазы на пов-сти металлов) Н.к. имеет незарастающую ступеньку, воспроизводящую себя по мере поступления в-ва. В-во к вершине кристалла поступает диффузионно вдоль боковой пов-сти или непосредственно осаждается на эту вершину. В нек-рых случаях росту Н.к. из р-ров способствуют длинноцепочечные молекулы (напр., полимеров), к-рые, адсорбируясь на боковых гранях Н.к., тормозят рост во всех направлениях, кроме одного. Рост Н.к. из расплавов осуществляется гл. обр. направленной кристаллизацией.

Существуют и др. методы выращивания, напр. электролиз с образованием кристаллов на электродах. В нек-рых случаях Н.к. выращивают на подложке из армирующего волокна и в таком виде используют (напр., «вискеризованные» углеродные волокна).

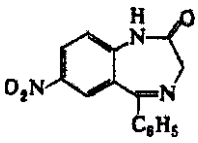
Ленточные, а также трубчатые Н.к. чаще всего образуются из газовой фазы. В их образовании также могут играть роль разл. несовершенства структуры – дислокации (особенно винтовые), дефекты упаковки, микродвойники и др.

Н.к. применяют при изготовлении разл. датчиков (миниатюрные термометры, тензодатчики, датчики Холла, дозиметрич. датчики), автоэмиссионных катодов, в качестве армирующих компонентов в высокопрочных *композиционных материалах* с металлич., керамич. и полимерными матрицами.

Лит.: Бережкова Г. В., Нитевидные кристаллы, М., 1969; Современные композиционные материалы, под ред. Л. Браутмана и Р. Крока, пер. с англ., М., 1970; Монокристаллические волокна и армированные ими материалы, пер. с англ., М., 1973; Келли А., Высокопрочные материалы, пер. с англ., М., 1976; Гиваргизов Е. И., Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара, М., 1977; Наполнители для современных композиционных материалов, пер. с англ., М., 1981; Сыркин В. Г., Материалы будущего. О нитевидных кристаллах металлов, М., 1989.

К. Е. Перепелкин.

НИТРАЗЕПА́М (7-нитро-5-фенил-2,3-дигидро-1,4-бензодиазепин-2(1*H*)-он, эуноктин), мол. м. 281,26; бесцв. кристаллы, т. пл. 224–229 °С; плохо раств. в этаноле, практически не раств. в воде. Синтез Н. включает пять стадий: получение N-бензоил-*п*-нитроанилина, 2-амино-5-нитробензофенона, фталимидоуксусной к-ты, 2-фталимидоацетамидо-5-нитробензофенона и Н.; при этом исходными в-вами служат *п*-нитроанилин, гидразин-гидрат, $ZnCl_2$ и др.



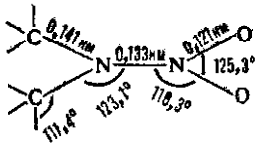
Н. снижает рефлекторную возбудимость, оказывает мышечно-расслабляющее и транквилизирующее действие, вызывает сон. Снотворное действие препарата связано гл. обр. с влиянием на подкорковые структуры головного мозга и уменьшением эмоциональной возбудимости и напряжения. Н. назначают при нарушениях сна разл. происхождения. Его применяют при лечении нек-рых неврозов и психопатий, а также в анестезиологич. практике в до- и послеоперац. периоде.

Лит.: Андреева Н. И., «Химико-фармацевтический журнал», 1980, № 12, с. 107–12.

Н. И. Андреева.

НИТРАМИ́НЫ (N-нитроамины), соед. общей ф-лы $RR'NNO_2$. Различают первичные Н. (R = H) и вторичные Н. (R,R' = Alk, Ar). Известны также N,N-динитрамины общей ф-лы $RN(NO_2)_2$ (R = Alk) и N-нитрамиды общей ф-лы $RN(NO_2)X$ (R = H, Alk, Ar; X = COOAlk, COAlk, SO_2Alk и т. п.). Названия Н. производят прибавлением слова «нитрамин» к назв. орг. радикала, или префикса «N-нитро» к номенклатурному назв. амина, либо префикса «нитрамино» к назв. соединения-основы.

Низшие Н., как правило, жидкости, масла или низкоплавкие твердые в-ва (см. табл.), хорошо раств. во мн. орг. р-рителях. Первичные Н. и N-нитрамиды легко раств. в воде. Большинство Н. взрывоопасны. Атомы фрагмента $C_2N_2O_2$ расположены практически в одной плоскости (длины связей и углы показаны на ф-ле I).



I

В ИК спектрах Н. присутствуют две характеристич. полосы, соответствующие симметричным колебаниям группы NO_2 при 1270–1310 $см^{-1}$ и антисимметричным колебаниям при 1550–1630 (для первичных Н.) и 1500–1550 $см^{-1}$ (для вторичных Н.); в УФ спектре Н. – полоса 225–250 нм ($\varepsilon \approx 5–7\cdot10^3$), отвечающая $\pi \to \pi^*$-переходу. В спектрах ПМР хим. сдвиг α-Н-атома уширен благодаря взаимод. с ядром ^{14}N группы NO_2. В спектрах ЯМР на ядрах N хим. сдвиг δ от −20 до −50 м. д. (группа NO_2) и от −150 до −250 м. д. (аминогруппа).

Первичные Н. – слабые к-ты, поэтому для них характерно равновесие:

$$RNHNO_2 + HO^- \rightleftarrows \left[R{-}N{=}N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^- + H_2O$$

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРАМИНОВ

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С	pK_a (вода, 25 °С)
Метилнитрамин CH_3NHNO_2	38	–	6,1
Этилнитрамин $C_2H_5NHNO_2$	6	–	–
N,N-Диметилнитрамин $(CH_3)_2NNO_2$	58	187	–
N,N-Диэтилнитрамин $(C_2H_5)_2NNO_2$	–	48**	–
Фенилнитрамин $C_6H_5NHNO_2$	46,5	–	3,75

* $\mu = 15{,}4\cdot10^{-30}$ Кл·м; ** При 0,5 мм рт.ст.

С основаниями они образуют достаточно стабильные соли, к-рые при осторожном подкислении переходят в исходные Н. Алкилирование первичных Н. или их солей алкилгалогенидами, диэтилсульфатом или диазоалканами приводит к N- и O-производным, напр.:

$$RN(NO_2)M + R'X \to RN(R')NO_2 + RN{=}N(O)OR'$$

Соотношение продуктов р-ции зависит от природы реагентов и условий процесса. При ацилировании солей Н. образуются либо N-производные, либо сложные эфиры, напр.:

$$RN(NO_2)Ag + R'COCl \to R'COOR + N_2O + AgCl$$

Алифатич. первичные Н. восстанавливаются амальгамой Na и др. восстановителями в щелочной среде через диазосоед. до спиртов, ароматические – до диазониевых катионов $(ArN_2)^+$. При восстановлении вторичных Н. $LiAlH_4$ или Zn в кислой среде образуются несимметричные гидразины или в результате разрыва связи N—N соответствующие амины и NH_3.

Первичные Н. быстро разлагаются водными к-тами с выделением N_2O; при действии HNO_2 образуются спирты, вторичные Н. и их O-изомеры, напр.:

$$AlkNHNO_2 + HCl \to AlkCl + N_2O + H_2O$$

$$CH_3NHNO_2 + HNO_2 \to CH_3OH + (CH_3)_2NNO_2 + {}$$

$$+ CH_3\overset{+}{N}{=}N(O)OCH_3$$

Вторичные Н. более устойчивы к к-там, однако конц. H_2SO_4 разлагает их до альдегидов и HNO_2. Ароматические Н. под действием минер. к-т претерпевают миграцию группы NO_2 в ядро, обычно в *орто*-, реже в *пара*-положение.

Первичные Н. обратимо присоединяются к формальдегиду (р-ция 1), легко вступают в р-цию Манниха (2,3), присоединяются к соед. с активир. двойной связью (р-ция Михаэля, 4), конденсируются с ароматич. диазосоед. (5), а также раскрывают оксирановый цикл, образуя β-нитроаминоспирты:

$$RNHNO_2 + CH_2O \rightleftarrows RN(NO_2)CH_2OH \quad (1)$$

$$2RNH(NO_2) + R'NH_2 + CH_2O \to [RN(NO_2)CH_2]_2NR' \quad (2)$$

$$RNH(NO_2) + R'_2NCH_2OH \to RN(NO_2)CH_2NR'_2 \quad (3)$$

$$RNHNO_2 + CH_2{=}CHR' \to RN(NO_2)CH_2CH_2R' \quad (4)$$

(R = CN, COOAlk, COAlk и др.)

$$CH_3NHNO_2 + ArN_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3N(NO_2)N{=}NAr \quad (5)$$

Соли первичных Н. можно фторировать F_2 по атому азота или цианировать бромцианом. Ароматич. первичные Н. и N-нитрамиды легко хлорируются HClO, давая нестабильные N-хлорпроизводные.

Н. получают с высоким выходом (50–80%) при нитровании аминов нитратом ацетонциангидрина, а также окислением N-нитрозосоед. действием CF_3CO_3H. Для получения первичных Н. используют нитрование нитрующими смесями $[HNO_3/H_2SO_4$ или $HNO_3/(CH_3CO)_2O]$ амидов, уретанов или N,N-дихлораминов (с послед. восстановлением):

$$RNHX \rightarrow RN(NO_2)X \xrightarrow{1.NH_3\,2.H^+} RNHNO_2$$
$$X = COOAlk,\ COCH_3,\ SO_2Ar$$
$$RNCl_2 \rightarrow RN(NO_2)Cl \xrightarrow{Na_2S_2O_3} RNHNO_2$$

Вторичные Н. получают нитрованием соответствующих амидов (выход 40–90%), напр. $RR'NCOR'' + HNO_3 \rightarrow RR'NNO_2$, либо прямым нитрованием вторичных малоосновных аминов смесью HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ или более основных аминов смесью HNO_3, $(CH_3CO)_2O$ и HCl.

Для качеств. обнаружения Н. используют пробу Франшимона: образование интенсивной зеленой окраски при взаимод. р-ра Н. в уксусной к-те с диметиламином в присут. Zn-пыли.

Н. применяют в качестве бризантных ВВ (*гексоген, октоген*), компонентов взрывчатых и пороховых составов, гербицидов, стимуляторов роста, антисептиков, присадок к смазочным маслам и топливам, в качестве физиологически активных соед. и др.

Лит.: Фридман А. Л., Ившин В. П., Новиков С. С., «Успехи химии», 1969, т. 38, в. 8, с. 1448–78; Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., т. 1, М., 1972, с. 467–522; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 459–65.
С. Л. Иоффе.

НИТРАТРЕДУКТА́ЗЫ (NADH- или NADPH:нитрат оксидоредуктазы), ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие восстановление нитратов в нитриты:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

Н.– типичные индуцибельные ферменты (см. *Регуляторы ферментов*), синтез к-рых инициируется в присут. нитратов. Широко распространены у микроорганизмов, грибов, водорослей и высших растений.

Различают два типа Н.: 1) ассимиляторные – участвуют в ассимиляции азота, к-рый используется в дальнейшем для биосинтеза азотсодержащих соед. (аминокислот и др.); диссимиляторные – участвуют в т. наз. нитратном дыхании, к-рое осуществляется у нек-рых бактерий в анаэробных условиях (вместо дыхания с участием O_2).

Известно два вида ассимиляторных Н.– с «полной» и «короткой» цепью переноса электронов к нитрату. Ассимиляторные Н. эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) первого вида используют в качестве доноров электронов никотинамидные коферменты (см. *Коферменты*). Для этих Н. характерна след. цепь переноса электронов в ферменте:

$$НАД(Ф)Н \rightarrow ФАД \rightarrow \text{Цитохром } b \rightarrow Mo \leftarrow NO_3^-$$
$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \uparrow$$
$$\text{Цитохром } c \qquad\qquad \text{Ферредоксин}$$

НАД(Ф)Н – восстановленная форма никотинамидадениндинуклеотида или никотинамидадениндинуклеотидфосфата, ФАД – кофермент флавинадениндинуклеотидфосфат.

Эту цепь можно разделить на два участка – т. наз. диафоразный, содержащий ФАД и катализирующий перенос электронов к *цитохрому c*, и терминальный, содержащий атом Mo, способный принимать электроны от восстановленного *ферредоксина*. Диафоразный участок ингибируется реагентами, взаимодействующими с сульфгидрильными группами, и при нагревании. Терминальный участок устойчив к нагреванию, ингибируется металлсвязывающими ингибиторами, напр. N_3^-; активность этого участка зависит от окислит.-восстановит. св-в среды.

Ассимиляторные Н. эукариот обычно состоят из двух одинаковых субъединиц с мол. м. 200 тыс. Этого же типа Н. прокариот (все организмы, за исключением эукариот) имеют в цепи переноса электронов только терминальную часть, состоят из одной полипептидной цепи (мол. м. 60–90 тыс.) и используют в качестве донора электронов восстановленный ферредоксин.

Диссимиляторные Н. синтезируются только микроорганизмами в условиях пониж. аэрации (напр., бактерии рода Paracoccus). Ферменты локализованы в мембране, имеют мол. м. 100–250 тыс. (в зависимости от источника), состоят из 2–3 разл. субъединиц; донор электронов – восстановленный ферредоксин.

Активный центр всех Н. включает атом Mo (молибдокофактор) и производное птерина, содержащее в боковой цепи две группы SH и остаток фосфорной к-ты.

Активность ассимиляторных Н. имеет положит. корреляцию с урожаем растений и содержанием в них белка, что используется в селекции для отбора наиб. продуктивных растений.

Лит.: Львов Н. П., Молибден и ассимиляция азота у растений и микроорганизмов, М., 1989.
Н. П. Львов.

НИТРА́ТЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, соли азотной к-ты HNO_3. Известны почти для всех металлов; существуют как в виде безводных солей $M(NO_3)_n$ (n – степень окисления металла M), так и в виде кристаллогидратов $M(NO_3)_n \cdot xH_2O$ ($x = 1–9$). Из водных р-ров при т-ре, близкой к комнатной, только нитраты (Н.) щелочных металлов кристаллизуются безводными, остальные – в виде кристаллогидратов. Физ.-хим. св-ва безводного и гидратированного Н. одного и того же металла могут сильно отличаться.

Безводные Н.– кристаллич. соед., Н. *d*-элементов окрашены. Условно Н. могут быть разделены на соед. с преим. ковалентным типом связи (соли Be, Cr, Zn, Fe и др. переходных металлов) и с преим. ионным типом связи (соли щелочных и щел.-зем. металлов). Для ионных Н. характерны более высокая термич. устойчивость, преобладание кристаллич. структур более высокой симметрии (кубич.) и отсутствие расщепления полос нитрат-иона в ИК спектрах. Ковалентные Н. имеют более высокую р-римость в орг. р-рителях, более низкую термич. устойчивость, их ИК спектры носят более сложный характер; нек-рые ковалентные Н. летучи при комнатной т-ре, а при растворении в воде частично разлагаются с выделением оксидов азота.

Все безводные Н. проявляют сильные окислит. св-ва, обусловленные присутствием иона NO_3^-, при этом их окислит. способность возрастает при переходе от ионных к ковалентным Н. Последние разлагаются в интервале 100–300 °С, ионные – при 400–600 °С ($NaNO_3$, KNO_3 и нек-рые др. при нагр. плавятся). Продуктами разложения в твердой и жидкой фазах являются последовательно нитриты, оксонитраты и оксиды, иногда – своб. металлы (когда оксид неустойчив, напр. Ag_2O), а в газовой фазе – NO, NO_2, O_2 и N_2. Состав продуктов разложения зависит от природы металла и его степени окисления, скорости нагревания, т-ры, состава газовой среды и др. условий. NH_4NO_3 детонирует, а при быстром нагр. может разлагаться со взрывом, в этом случае образуются N_2, O_2 и H_2O; при медленном нагревании разлагается на N_2O и H_2O.

Своб. ион NO_3^- в газовой фазе имеет геом. строение равностороннего треугольника с атомом N в центре, углы ONO ~120° и длины связей N—O 0,121 нм. В кристаллич. и газообразных Н. ион NO_3^- в осн. сохраняет свою форму и размеры, что определяет пространств. строение Н. Ион NO_3^- может выступать как моно-, би-, тридентатный или мостиковый лиганд, поэтому Н. характеризуется большим разнообразием типов кристаллич. структур.

Переходные металлы в высоких степенях окисления из-за стерич. затруднений не могут образовывать безводные Н., и для них характерны оксонитраты, напр. $UO_2(NO_3)_2$, $NbO(NO_3)_3$. Н. образуют большое кол-во двойных и комплексных солей с ионом NO_3^- во внутр. сфере. В водных средах в результате гидролиза катионы переходных металлов образуют гидроксонитраты (основные нитраты) переменного состава, к-рые м. б. выделены и в твердом состоянии.

Гидратированные Н. отличаются от безводных тем, что в их кристаллич. структурах ион металла в большинстве случаев связан с молекулами воды, а не с ионом NO_3^-. Поэтому они лучше, чем безводные Н., раств. в воде, но хуже – в орг. р-рителях, более слабые окислители, инконгру-

энтно плавятся в кристаллизац. воде в интервале 25–100 °С. При нагр. гидратированных Н. безводные Н., как правило, не образуются, а происходит термолиз с образованием гидроксонитратов и затем оксонитратов и оксидов металлов.

По мн. своим хим. св-вам Н. аналогичны др. неорг. солям. Характерные особенности Н. обусловлены их очень высокой р-римостью в воде, низкой термич. устойчивостью и способностью окислять орг. и неорг. соединения. При восстановлении Н. образуется смесь азотсодержащих продуктов NO_2, NO, N_2O, N_2 или NH_3 с преобладанием одного из них в зависимости от вида восстановителя, т-ры, р-ции среды и др. факторов.

Пром. методы получения Н. основаны на поглощении NH_3 р-рами HNO_3 (для NH_4NO_3) или на поглощении нитрозных газов ($NO + NO_2$) р-рами щелочей или карбонатов (для Н. щелочных металлов, Ca, Mg, Ba), а также на разнообразных обменных р-циях солей металлов с HNO_3 или Н. щелочных металлов. В лаборатории для получения безводных Н. используют р-ции переходных металлов или их соед. с жидким N_2O_4 и его смесями с орг. р-рителями либо р-ции с N_2O_5.

Нитраты Na, K (натриевая и калиевая селитры) встречаются в виде прир. залежей.

Анализ Н. на нитрат-ион основан на его восстановлении до NH_3 сплавом Деварда и поглощении NH_3 титрованным р-ром к-ты либо на осаждении в виде нитроннитрата с помощью нитрона.

Н. применяют во мн. отраслях пром-сти. *Аммония нитрат* (аммиачная селитра) – осн. азотсодержащее удобрение; в качестве удобрений используют также Н. щелочных металлов и Ca. Н.–компоненты ракетных топлив, пиротехн. составов, травильных р-ров при крашении тканей; их используют для закалки металлов, консервации пищевых продуктов, как лекарственные средства и для получения оксидов металлов. См. также *Калия нитрат*, *Натрия нитрат* и др.

Н. токсичны. Вызывают отек легких, кашель, рвоту, острую сердечно-сосудистую недостаточность и др. Смертельная доза Н. для человека 8–15 г, допустимое суточное потребление 5 мг/кг. Для суммы нитратов Na, K, Ca, NH_4^+ ПДК: в воде 45 мг/л; в почве 130 мг/кг (класс опасности 3); в овощах и фруктах (мг/кг) – картофель 250, капуста белокочанная поздняя 500, морковь поздняя 250, свекла 1400, лук репчатый 80, кабачки 400, дыни 90, арбузы, виноград, яблоки, груши 60. Несоблюдение агротехн. рекомендаций, избыточное внесение удобрений резко увеличивает содержание Н. в с.-х. продуктах, поверхностном стоке с полей (40–5500 мг/л), грунтовых водах.

Лит.: Addison C. C., Logan N., Anhydrous metal nitrates, «Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry», 1964, v. 6, p. 72–142. *П. М. Чукуров.*

НИТРА́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, эфиры азотной к-ты HNO_3. Содержат одну или неск. групп $-O-NO_2$, связанных с орг. радикалом ковалентной связью.

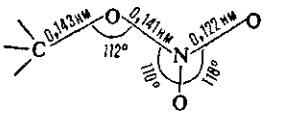
Н. о.–бесцв. или бледно-желтые жидкости либо твердые в-ва (см. табл.), плохо раств. в воде, с водой и этанолом часто образуют азеотропные смеси, хорошо раств. в орг. р-рителях.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТОВ

Соединение	Т.кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Метилнитрат CH_3ONO_2	64,6	1,2075	1,3748
Этилнитрат $C_2H_5ONO_2$	87,2	1,1076	1,3853
Пропилнитрат $C_3H_7ONO_2$	110	1,0538	1,3973
Изопентилнитрат (изоамилнитрат) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO_2$	147–8	0,9961*	1,4132*
Глицеринтринитрат (нитроглицерин) $CH_2(ONO_2)CH(ONO_2)CH_2(ONO_2)$	взрывает	1,5931	1,4786**

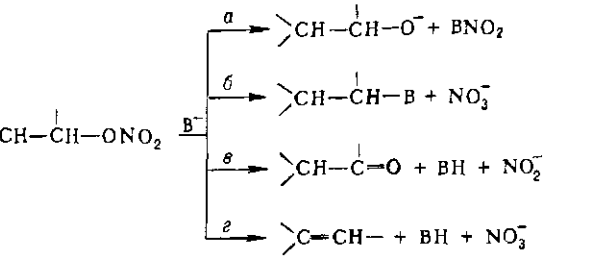
* При 22 °С. ** При 12 °С.

Группа $C-ONO_2$ – плоская (длины связей и углы показаны на структурной ф-ле), с низким барьером вращения вокруг связей C—O и O—NO_2. В ИК спектрах присут-



ствуют две характеристич. полосы, соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группы NO_2 при 1272–1282 и 1626–1634 $см^{-1}$ соответственно. В спектрах ЯМР ^{14}N и ^{15}N хим. сдвиг атома азота δ от 0 до −50 м. д., в спектре ПМР группа ONO_2 сдвигает сигнал α-Н-атома в слабые поля на 0,5–0,7 м. д. по сравнению с соответствующими спиртами. Для низших алкилнитратов μ $9,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Н. о. чувствительны к удару и при хранении возможно их самопроизвольное разложение со взрывом; кислые примеси увеличивают склонность к разложению. Алкилнитраты при нагр. выше 150 °С в контролируемых условиях превращ. в алкилнитриты. С нуклеофилами (B^-) алкилнитраты реагируют по неск. направлениям: нуклеоф. атака на атом N (путь *а*) или на атом С (*б*), отрыв атома водорода от α-углеродного атома с образованием карбонильного соед. (*в*) или от β-углеродного атома с образованием алкена (*г*):



Первичные алкилнитраты претерпевают гл. обр. сольволиз; бензилнитрат и особенно его производные, содержащие в бензольном кольце электроноакцепторные заместители, а также вторичные нитраты (даже в отсутствие активирующих заместителей) образуют соответствующие карбонильные соед.; третичные нитраты дают алкены. Неск-рые алкилнитраты быстро реагируют по атому N, благодаря чему в присут. оснований м. б. использованы в качестве эффективных нитрующих агентов [напр., нитрат ацетонциангидрина $(CH_3)_2C(CN)ONO_2$ или изоамилнитрат] для соед. с активной метиленовой группой, гетероциклов и т. п. Такие нуклеофилы, как N_3^-, I^-, Br^- и неск-рые другие реагируют с Н. о. по атому углерода (поэтому Н. о. могут быть алкилирующими агентами).

Алкилнитраты, как правило, устойчивы к действию к-т, однако в присут. каталитич. кол-в H_2SO_4 может происходить переэтерификация; напр., при кипячении с CH_3COOH образуются ацетаты. Восстановление алкилнитратов разл. реагентами ($FeCl_2$, $LiAlH_4$, N_2H_4, H_2 на Ni-Ренея и др.) приводит к соответствующим спиртам с высоким, иногда количеств. выходом, что позволяет использовать группу ONO_2 для защиты группы OH в стероидах и углеводах.

Ацилнитраты при нагр. отщепляют CO_2 и превращаются в нитросоед., при действии спиртов подвергаются сольволизу с образованием алкилнитратов, присоединяются к олефинам, давая сложные эфиры β-нитроспиртов и др. продукты.

В пром-сти алкилнитраты получают этерификацией спиртов конц. HNO_3, смесью HNO_3 и H_2SO_4 или HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ (для стабилизации Н. о. добавляют мочевину), в лаборатории – р-цией алкилгалогенидов с $AgNO_3$, алкоголизом ацилнитратов или тетрафторобората нитрония NO_2BF_4, действием N_2O_4 на алкиламины в ТГФ при т-ре от −70 до

−80 °С. Для получения алкилнитратов можно использовать также р-цию алкилхлоркарбоната ROCOCl с $AgNO_3$ в пиридине, для получения Н. о. с аллильными, бензильными, первичными и вторичными алкильными радикалами – р-цию соответствующих бромидов с $HgNO_3$ в глиме, для получения 1,2- и 1,3-динитратов – окисление алкенов и циклопропанов $Tl(NO_3)_3$ в пентане, напр.:

$$ROCOCl + AgNO_3 \rightarrow [ROCOONO_2] \rightarrow RONO_2 + CO_2$$

$$C_8H_{17}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Tl(NO_3)_3} C_8H_{17}\underset{\displaystyle ONO_2}{\underset{|}{C}}HCH_2ONO_2$$

Ацилнитраты получают действием HNO_3 на ангидриды соответствующих к-т.

Для количеств. определения Н. о. обрабатывают H_2SO_4, образующуюся HNO_3 разлагают действием Hg в H_2SO_4 и измеряют объем выделившегося NO.

Н. о. применяют в орг. синтезе; многие Н. о., содержащие активный кислород, – ВВ, напр. пентаэритриттетранитрат (ТЭН), *диэтаноланитраминдинитрат* (ДИНА). Н. о. используют также в качестве компонентов бездымных порохов и ракетных топлив, добавок к дизельным топливам (для повышения цетанового числа). Нитроглицерин и другие Н. о. полиолов используют в медицине как антиангинальные (сосудорасширяющие) препараты.

Н. о. токсичны. Вдыхание паров, попадание на кожу и в пищеварит. тракт вызывает головную боль, учащенное сердцебиение. Н. о. окисляют гемоглобин в метгемоглобин.

Мировое произ-во Н. о. – сотни тыс. т в год. Обращение с Н. о. строго регламентировано, а транспортировка таких Н. о., как нитроглицерин, нитрогликоль и др. в чистом виде запрещена в большинстве стран.

См. также *Диэтиленгликольдинитрат, Нитроглицерин, Целлюлозы нитраты, Этиленгликольдинитрат.*

Лит.: Андреев К. К., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, М.–Л., 1957; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 445–49; Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 6, Tl 2, Stuttg., 1963, S. 325–62.

С. Л. Иоффе.

НИТРЕ́НЫ, нестабильные соед. одновалентного азота общей ф-лы RN̈, где R – алкил, арил, гетарил, NR'_2, OR′, CN и др. Н. – высокореакц. промежут. частицы, являющиеся азотистыми аналогами *карбенов*. Как и в случае карбенов, для Н. возможны синглетное и триплетное электронные состояния.

Для обнаружения и прямого изучения Н. используют такие же физ.-хим. методы, как и для карбенов (флеш-фотолиз, матричная изоляция и др.).

Известны 2 осн. метода генерирования Н.: термич. или фотохим. разложение азидов и нек-рых других соед.; α-элиминирование при действии оснований на О-арилсульфонилгидроксиламины (можно использовать и др. производные):

$$R\ddot{N}Z \text{ (или } R\bar{\ddot{N}}{-}Z^+) \xrightarrow{t \text{ или } h\nu} R{-}\ddot{N} + Z$$

$$Z = N_2,\ NR'_3,\ C_5H_5N,\ OP(OR')_2,\ S(CH_3)_2$$

$$RNXY \xrightarrow[\text{быстро}]{\text{основание}} R\bar{\ddot{N}}Y \xrightarrow[\text{медленно}]{} R\ddot{N} + Y^-$$

$$Y = OSO_2Ar,\ Hal \text{ и др.};\ X = H,\ Na$$

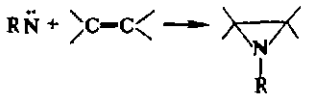
Для генерирования арил- и аминонитренов применяют также частичное восстановление нитро- и нитрозосоед. (чаще всего под действием R'_3P), напр.:

$$R{-}NO \xrightarrow{[H]} R{-}\ddot{N}$$

На хим. св-ва Н. влияет их электронное состояние. Наиб. важные р-ции Н.: отщепление атома водорода от др. субстратов с превращ. в амины (характерно для триплетных Н.), внедрение по связи C—H (характерно для синглетных Н.), присоединение по кратным связям (для синглетных Н. р-ция стереоспецифична), перегруппировки (напр., изомеризация в имины):

$$R\ddot{N} \xrightarrow{R'{-}H} R\dot{N}H \xrightarrow{R'{-}H} RNH_2$$

$$R\ddot{N} \xrightarrow{R'{-}H} R{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}R'$$



$$R_3C\ddot{N} \longrightarrow R_2C{=}NR \quad (R{=}H, Alk)$$

Среди Н. выделяют аминонитрены (диазены, 1,1-диазены), обычно имеющие синглетное основное состояние $RR'N{-}\ddot{N} \leftrightarrow RR'\overset{+}{N}{=}\bar{\ddot{N}}$. Нек-рые диазены, имеющие объемные заместители (напр., ди-*трет*-бутилдиазен), существуют в стабильном виде. Для генерирования диазенов кроме общих методов генерирования Н. используют окисление [чаще всего под действием $Pb(OAc)_4$] *гем*-дизамещенного гидразина $RR'NNH_2$, а также р-ции вторичных аминов с дифторамином NHF_2 либо с HN=O, образующимся из соли Ангели $NaON{=}NO_2Na$ или N-фенилсульфонилгидроксиламином $HONHSO_2C_6H_5$. Для диазенов характерны легкое присоединение протона к нитреновому атому азота с образованием диазениевого катиона $RR'\overset{+}{N}{=}NH$, внутримол. перегруппировки (р-ция 1), расщепление с выбросом молекулы N_2 (в отсутствие акцепторов) (2), а также димеризация с образованием симметричных тетразенов $RR'N{-}N{=}N{-}NRR'$.

$$[RR'\overset{+}{N}{=}\bar{\ddot{N}}] \rightarrow R{-}N{=}N{-}R' \qquad (1)$$

$$[RR'\overset{+}{N}{=}\bar{\ddot{N}} \xrightarrow[-N_2]{} R^{\cdot} + R'^{\cdot}] \rightarrow R{-}R' \text{ и др. продукты} \qquad (2)$$

Р-ции с участием Н. используют в разл. синтезах, напр. для получения азиридинов.

Лит.: Иоффе Б. В., Семенов В. П., Оглоблин К. А., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1974, т. 19, № 3, с. 314–24; Семенов В. П., Студеников А. Н., Оглоблин К. А., там же, 1979, т. 24, № 5, с. 485–95; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 353–62; Суворов А. А., Кузнецов М. А., «Успехи химии», 1987, т. 56, в. 8, с. 1324–38; Кузнецов М. А., Иоффе Б. В., там же, 1989, т. 58, в. 8, с. 1271–97; Lwowski W., Nitrenes, N. Y., 1970.

Л. Г. Менчиков.

НИТРИ́ДЫ, соед. азота с металлами и более электроположительными, чем N, неметаллами. По типу хим. связи Н. делят на ионные, ковалентные и металлоподобные (ионно-ковалентно-металлические). Атомы азота в Н. могут принимать электроны партнера (образуется стабильная электронная конфигурация s^2p^6) или отдавать электрон партнеру (стабильная конфигурация sp^3). В первом случае соед. обладают четко выраженной ионной связью, во втором – типично металлич., причем в обоих случаях им сопутствует определенная доля ковалентной составляющей. Ковалентная связь является основной в соединениях азота с бором и кремнием.

Н. с преим. ионной связью образуют металлы I и II гр. периодич. системы (табл. 1), атомы к-рых имеют внеш. *s*-электроны. Эти Н. имеют составы, отвечающие обычным валентным соотношениям, что обусловливает их ионный характер (они подвергаются гидролизу с выделением NH_3, обладают высоким электрич. сопротивлением, проявляют полупроводниковые св-ва).

К ковалентным Н. относят *бора нитрид, кремния нитрид,* а также *алюминия нитрид,* Н. галлия (см. *Галлий*) и индия (InN, кристаллич. решетка гексагональная, т. пл. 1200 °С, $\Delta H^0_{обр}$ −17,2 кДж/моль). Ковалентные Н. – диэлектрики; полупроводники с широкой запрещенной зоной.

Табл. 1 – СВОЙСТВА ИОННЫХ НИТРИДОВ

Нитрид	Сингония	Т пл., °С	Плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
Li_3N	Гексагон.	845	1,28	– 49,5
Na_3N	Ромбоэдрич.	–	1,84	– 3,6
K_3N	Тетрагон.	–	–	20
Be_3N_2	Кубич.	2200	2,72	– 134,7
Mg_3N_2	То же	2230	2,74	– 110,2
α-Ca_3N_2	Тетрагон.	–	1,16	– 105,0
β-Ca_3N_2	Кубич.	–	2,64	–

Н. с преим. металлической связью образуют переходные металлы. Эти соед. характеризуются широкими областями гомогенности, высокой электрич. проводимостью и ее положительным температурным коэф., высокими т-рами плавления, твердостью, высокой энтальпией образования (табл. 2).

Табл. 2. – СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ НИТРИДОВ

Нитрид	Сингония	Т пл., °С	Плотн., г/см³	$-\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, ГПа	Электрич. проводимость, $мкОм^{-1} \cdot м^{-1}$
TiN	Кубич.	2945	5,44	– 323,0	616	20,0	40
ZrN	То же	2955	7,30	– 371,5	510	16,0	18
HfN	»»	3330	13,35	– 373,6	480	22,0	32
Nb_2N	Гексагон.	2630	8,23	– 255,0	–	17,2	142
NbN	То же	2320*	8,30	– 237,8	493	14,0	78
TaN	»»	3360*	14,34	– 252,3	587	17,5	180
Cr_2N	»»	1740	6,51	– 105,5	310	15,7	79
CrN	Кубич.	1720	6,14	– 118,1	319,8	10,8	640
Mo_2N	Гексагон.	2000	9,44	– 69,5	–	6,3	20
WN	То же	–	15,93	–	–	–	–
Fe_4N	Кубич.	680*	7,21	– 10,9	–	–	–
Fe_2N	Ромбич.	500	7,35	– 3,8	–	–	–
UN	Кубич.	2850	14,40	– 290,8	–	5,94–6,59	183

* Т-ра разложения.

Мех. св-ва Н. зависят от прочности хим. связи, степени ее ковалентности, а также от структуры (величины зерен, состояния границ зерен, степени дефектности кристаллич. решетки). Большинство Н. очень твердые и хрупкие в-ва, их пластич. деформация возможна только при высоких т-рах и напряжениях.

При нагр. на воздухе и в среде O_2 Н. разрушаются с образованием оксидов и выделением в осн. N_2. Н. бора, Si, Al, In, Ga и переходных металлов IV гр. устойчивы при нагр. в вакууме, Н. элементов V, VI и VIII гр. разлагаются с выделением N_2 и последоват. образованием низших нитридов и твердых р-ров азота в металлах. С углеродом Н. взаимод. с образованием карбидов, а также твердых р-ров Н. и карбидов–карбонитридов. Н. металлов I и II гр. легко гидролизуются, разлагаются минер. к-тами и р-рами щелочей. Н. переходных металлов, Al, In, Ga, а также B и Si устойчивы к действию большинства к-т и щелочей, не взаимод. с водой.

Получают Н. из элементов при высоких т-рах в атмосфере N_2 или NH_3, а также восстановлением оксидов и галогенидов металлов в присут. азота. Синтез из элементов может осуществляться в режиме горения, т. к. в результате р-ции выделяется большое кол-во тепла, либо в плазме в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. В результате быстрого охлаждения из парогазовой смеси плазменным методом получают ультрадисперсные порошки Н. с размером частиц 10–100 нм.

Восстановление оксидов в присут. азота с образованием нитридов происходит по схеме:

$$MO + M' + N_2 \rightarrow MN + M'O$$
$$MO + X + N_2 \rightarrow MN + XO$$

M' – металл-восстановитель, X – неметаллич. восстановитель (углерод, кремний, бор и т. д.).

Чаще всего восстановителем является углерод. Однако при восстановлении оксидов карбидообразующих металлов конечный продукт р-ции может представлять собой не чистый Н., а карбонитрид. Н. получают также восстановлением газообразных галогенидов металлов аммиаком или смесью N_2 и H_2 по р-циям типа:

$$MCl_4 + NH_3 \rightarrow MN + HCl$$
$$MCl_4 + N_2 + H_2 \rightarrow MN + HCl$$

Эти р-ции проходят обычно при т-рах выше 800 °С. Осаждение Н. из газовой фазы используют обычно для получения покрытий. Получают Н. также термич. разложением аммиакатов галогенидов металлов.

Компактные изделия из порошков Н. получают спеканием предварительно спрессованных порошков, горячим прессованием, реакц. спеканием. Спекание заготовок, спрессованных из порошков Н., может осуществляться в среде N_2, азотсодержащих восстановит. газов или в вакууме. Горячим прессованием получают изделия с меньшей остаточной пористостью, чем при спекании. Однако применяемые при горячем прессовании графитовые прессформы служат источником загрязнения Н. углеродом. Реакц. спекание – совмещение процессов образования Н. и их спекания – интенсифицирует уплотнение изделий по сравнению с обычным спеканием предварительно спрессованных заготовок из порошков заранее полученных Н. Уд. объем образующейся фазы Н. больше уд. объема исходного металла, что приводит к снижению пористости.

Области применения Н. весьма разнообразны. Наиб. развито использование огнеупорных св-в нек-рых ковалентных Н. – BN, SiN, AlN, а также их сложных соед. и разл. материалов на их основе. Н. используют для футеровки, изготовления огнеупорных тиглей, муфелей, чехлов термопар, крепления транзисторов, цоколей электронных ламп, устройств ядерной техники, высокотемпературной смазки, в произ-ве твердосплавного и абразивного инструмента и др. Металлоподобные Н. переходных металлов – компоненты твердых сплавов, их используют при произ-ве огнеупорных тиглей, лодочек для испарения Al, в качестве износостойких покрытий на твердосплавном режущем инструменте, для поверхностного упрочнения деталей машин и механизмов. Н. входят в состав жаропрочных и жаростойких композиц. материалов, в т. ч. керметов.

См. также *Плутония нитрид, Титана нитрид, Урана нитриды.*

Лит.: Самсонов Г. В., Нитриды, К., 1969; Тот Л., Карбиды и нитриды переходных металлов, пер. с англ., М., 1974; Самсонов Г. В., Виницкий И. М., Тугоплавкие соединения Справочник, 2 изд., М., 1976; Болгар А. С., Литвиненко В. Ф., Термодинамические свойства нитридов, К., 1980; Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник, под ред. Т. Я. Косолаповой, М., 1986. *Ю. В. Левинский.*

НИТРИ́ЛА СОЕДИНЕ́НИЯ, неорг. соед., содержащие группу NO_2 или катион NO_2^+, называемый нитронием или нитрилом. В орг. химии нитрилы – это соед. с группой $-C{\equiv}N$, группу же $-NO_2$ наз. нитрогруппой, а соед., содержащие такую группу, – нитросоединениями. Комплексные соед. с нитрит-ионом, координированным к металлу через атом азота, напр. $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$, наз. нитрокомплексами.

Известны Н. с., в к-рых группа $-NO_2$ связана с атомами N (нитрамид NO_2NH_2), галогена (NO_2X, где X = F, Cl, Br). Нитрилфторид NO_2F – бесцв. газ; молекула плоская, длина связи N—O 0,11798 нм, N—F 0,1467 нм, угол ONO 136°, μ 1,555·10⁻³⁰ Кл·м; т. пл. –165,9 °С, т. кип. –72,31 °С; ур-ние температурной зависимости плотн. жидкости $d = 2{,}143 - 0{,}00323T$ г/см³; C_p^0 49,86 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –79,5 кДж/моль; S^0_{298} 260,14 Дж/(моль·К); разлагается выше 300 °С; окислитель и фторирующий агент; при р-ции с к-тами Льюиса образует соли нитрония. Получают NO_2F фторированием NO_2 посредством F_2, AgF_2, CoF_3 и т. п. или р-цией N_2O_5 с NaF. В смеси с жидким HF нитрил-

фторид – перспективный р-ритель для металлов и их оксидов. Нитрилхлорид NO_2Cl – бесцв. газ, в конденсир. состоянии окрашен в желтый цвет; т. пл. −141 °С, т. кип. −14,3 °С; плотн. при −45 °С 1,520 г/см³; C_p^0 53,4 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ 26,4 кДж/моль; S^0_{298} 272,1 Дж/(моль·К); разлагается на NO_2 и Cl_2 выше 180 °С; взаимод. с к-тами Льюиса и оксидами неметаллов, давая соли нитрония и нитрозония, напр.:

$$NO_2Cl + BCl_3 \rightarrow NO_2BCl_4$$

$$3NO_2Cl + 3SO_2 \rightarrow (ON)_2S_2O_7 + SO_2Cl_2 + NOCl$$

Получают NO_2Cl действием HSO_3Cl на HNO_3.

Катион NO_2^+ имеет линейное строение, длина связи N—O 0,110 нм; положит. заряд сосредоточен в осн. на атоме N. Соли нитрония NO_2^+ с анионами BF_4^-, PF_6^-, SiF_6^{2-}, SbF_6^-, WF_7^- при нагр. обратимо диссоциируют на NO_2F и простые фториды, а соли NO_2SO_3F (т. пл. 218 °С), $(NO_2)_2S_2O_7$ (т. пл. 151 °С), $NO_2S_2O_6F$ (т. пл. 130 °С), NO_2ClO_4, $NO_2CF_3SO_3$ разлагаются необратимо выше 100 °С. В водном р-ре соли нитрония полностью гидролизуются с образованием двух к-т, из к-рых одна HNO_3. В неводных средах (CH_3CN, CH_3NO_2, $POCl_3$ и др.) ион NO_2^+ – более сильный окислитель, чем нитрозоний NO^+ (потенциал ионизации молекулы NO_2 9,78 эВ). Соли нитрония – нитрующие агенты в орг. химии, причем селективность нитрования повышается при использовании комплексов NO_2^+ с краун-эфирами.

При аммонолизе солей нитрония образуется нитрамид NO_2NH_2 — бесцв. гигроскопичные кристаллы; в молекуле NO_2—H_2N длина связи N—N 1,427 нм, N—O 0,1206 нм, угол ONO 130°, угол между плоскостями NH_2 и NO_2 51,5°; μ $12{,}53 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{обр}$ −86,6 кДж/моль; возгоняется в вакууме, разлагается и одновременно плавится ок. 172 °С, при этом происходит сильное тепловыделение, иногда вспышка. В водном р-ре NO_2NH_2 ведет себя как слабая одноосновная к-та (pK_a 6,59), однако однозамещенные соли нитрамида не выделены, поскольку в щелочной среде он мгновенно распадается; известна только малостабильная соль Hg.

В. Я. Росоловский.

НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНФОСФО́НОВАЯ КИСЛОТА́ [нитрило-*трис*-(метилен)трифосфоновая к-та, *трис*-(метилфосфоно)амин] $N[CH_2P(O)(OH)_2]_3$, мол.м. 299,05; бесцв. кристаллы; т. пл. 208–210 °С (с разл.); раств. в воде (~ 50%), этаноле, ацетоне, уксусной к-те, ДМФА, не раств. в неполярных орг. р-рителях.

Н. к. – сильная шестиосновная к-та (pK_1 0,3, pK_2 1,5, pK_3 4,64, pK_4 5,88, pK_5 7,3, pK_6 12,1). С неорг. и орг. основаниями образует соли. Окисляется пероксидами в N-оксид. В широком интервале pH образует устойчивые комплексы с катионами металлов, напр. логарифм константы устойчивости комплексов с Cu(II) 17,25, с Zn(II) 16,37, с Ni(II) 11,96, с Co(II) 11,55.

В пром-сти Н. к. получают по схеме:

$$NH_3 + 3CH_2O + 3PCl_3 + 6H_2O \xrightarrow{60-100\,^\circ C} H. + 9HCl$$

Вместо NH_3 используют также NH_4Cl, уротропин, ацетамид, формамид или мочевину, вместо PCl_3–H_3PO_3 или фосфиты [напр., $(CH_3O)_2POH$]. Побочные продукты – $HN(CH_2PO_3H_2)_2$ и $H_2NCH_2PO_3H_2$. Процесс ведут в периодич. или непрерывном режиме. Обычно получают две формы товарной Н. к. – кристаллич. и жидкую (последняя – 25–50%-ный р-р в H_2O). Выход Н. к. 50–75%.

В лаб. практике для получения Н. к. может быть использована р-ция:

$$N(CH_2COOH)_3 + 3H_3PO_3 \xrightarrow{160\,^\circ C} H. + 3CO + 3H_2O$$

Н. к. используют в теплоэнергетике (добавки Н. к. ингибируют образование накипей и понижают жесткость воды), в разл. теплообменных аппаратах (препятствует отложению солей щел.-зем. металлов), в нефте- и газодобыче, а также нефтепереработке (предотвращает гипсовые отложения в трубопроводах), в пищ., парфюм. и текстильной пром-сти (добавки Н. к. ингибируют коррозию в автоклавах, входят в состав осветляющих композиций, стабилизируют вина и т. п.), в электрохим. произ-вах (напр., при никелировании или меднении стали), в с. х-ве (добавки к удобрениям), стр-ве (замедлитель схватывания бетона и гипса) и аналит. химии (реагент для гравиметрич. определения Be, Fe и Al).

Н. к. – малотоксичное и трудногорючее в-во. Т. всп. 200 °С, т. самовоспл. ок. 440 °С, ниж. предел взрываемости аэровзвеси 400 г/м³. ПДК в воздухе населенных пунктов 0,05 мг/л, для водоемов 0,6 мг/л; $ЛД_{50}$ ок. 2000 мг/кг (для теплокровных, при приеме внутрь).

Лит.: Кабачник М. И. [и др.], «Успехи химии», 1974, т. 43, в. 9, с. 1554–74; Петров К. А., Чаузов В. А., Ерохина Т. С., там же, 1974, т. 43, в. 11, с. 2045–87; Moedritzer K., Irani R., «J. Org. Chem.», 1966, v. 31, № 5, p. 1603–607.

Г. И. Дрозд.

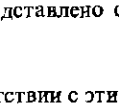
НИТРИ́ЛЫ, орг. соед., содержащие одну или неск. цианогрупп —C≡N, связанных с орг. радикалом. Изомерны *изонитрилам* $R-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$.

Атомы C и N в цианогруппе имеют *sp*-гибридизацию; длины связей, напр. для CH_3CN, 0,1468 нм (C—C) и 0,116 нм (C≡N); средняя энергия связи C≡N 672 кДж/моль. Обладает отрицат. индукционным и мезомерным эффектами (индукц. константа Тафта σ^* 3,6; константы Гаммета $\sigma_м$ 0,56; $\sigma_п$ 0,66; $\sigma_п^-$ 1,00; $\sigma_п^+$ 0,659).

Названия Н. обычно производят от назв. соответствующей карбоновой к-ты, напр. CH_3CN – ацетонитрил (нитрил уксусной к-ты), $NC(CH_2)_4CN$ – адиподинитрил. Часто Н. рассматривают как производные синильной к-ты – цианиды (напр., $CH_2{=}CHCH_2CN$ – аллилцианид) или цианозамещенные углеводороды (напр., $HC(CN)_3$ – трицианометан).

Физические свойства. Н. – бесцв. жидкости или твердые в-ва. Физ. свойства нек-рых важнейших Н. приведены в таблице.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРИЛОВ

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Ацетонитрил CH_3CN	−45,72	81,6	0,7857	1,3441
Стеаронитрил $C_{17}H_{35}CN$	40,88	357,4	0,8178*	1,4389**
Акрилонитрил $CH_2{=}CHCN$	−83,55	77,3	0,8064	1,3914
Метакрилонитрил $CH_2{=}C(CH_3)CN$	−35,8	90,3	0,8001	1,4003
Аллилцианид (3-бутенонитрил) $CH_2{=}CHCH_2CN$	−86,8	118,5	0,8377	1,4059
Тетрацианоэтилен $(NC)_2C{=}C(CN)_2$	198–200	223	–	–
Адиподинитрил $NC(CH_2)_4CN$	3,5	295	0,9620	1,4385
Бензонитрил C_6H_5CN	−12,8	191,1	1,0051	1,5280
Бензилцианид (фенилацетонитрил) $C_6H_5CH_2CN$	−23,8	107***	1,018	1,5242
Никотинонитрил (3-цианопиридин) 	50	205–208	–	–

* При 41 °С. ** При 45 °С. *** При 12 мм рт. ст.

Н. плохо раств. в воде (за исключением низших алифатических Н.), хорошо раств. во многих орг. р-рителях.

В ИК спектрах Н. и спектрах комбинац. рассеяния присутствует характеристич. полоса при 2220–2270 $см^{-1}$.

Химические свойства. Электронное строение Н. может быть представлено с помощью резонансных структур:

$$RC\equiv N: \leftrightarrow R\overset{+}{C}=\overset{-}{N}:$$

В соответствии с этим Н. вступают в р-ции с электрофилами (по атому N) и нуклеофилами (по атому C). Они также образуют комплексы с солями металлов (напр., $CuCl$, $NiCl_2$, $SbCl_5$ и др.) с участием неподеленной пары электронов атома N. Благодаря ненасыщенности и легкой поляризу-

емости цианогруппа активирует связанный с ней орг. радикал, напр. облегчает диссоциацию связи С—Н у α-углеродного атома, а благодаря незначит. стерич. эффекту обеспечивает легкость р-ций присоединения по связи C≡N.

В апротонной среде при низкой т-ре Н. реагируют с галогеноводородами, образуя нитрилиевые соли (ф-ла I) и соли имидоилгалогенидов (II):

$$RCN \xrightarrow{HX} [R-\overset{+}{C}=NH \leftrightarrow R-C\equiv\overset{+}{N}H]X^- \xrightarrow{HX} [RC(X)=\overset{+}{N}H_2]X^-$$
(I) (II)

Через образование нитрилиевых солей проходит гидратация Н. в кислой среде до амидов и далее гидролиз до карбоновых к-т:

$$RCN \xrightarrow{HX} [R\overset{+}{C}=NH]X^- \xrightarrow[-HX]{H_2O} [RC(OH)=NH] \rightarrow$$

$$\rightarrow RCONH_2 \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} RCOOH$$

Амиды образуются также при гидратации Н. в щелочной среде (послед. гидролиз амидов приводит к солям соответствующих карбоновых к-т) и при действии на Н. H_2O_2 (*Радзишевского реакция*):

$$RCN + HOO^- \rightarrow RC(OOH)=N^- \xrightarrow{H_2O} RC(OOH)=NH \xrightarrow{H_2O_2}$$

$$\rightarrow RCONH_2 + O_2 + H_2O$$

Р-ции Н. со спиртами в присут. кислого катализатора – метод синтеза гидрогалогенидов имидоэфиров (см. *Пиннера реакции*); гидролиз последних приводит к сложным эфирам:

$$RCN \xrightarrow[0-5\,^\circ C]{R'OH,\ HX} [RC(OR')=\overset{+}{N}H_2]X^- \xrightarrow[-NH_4X]{NH_3} RC(OR')=NH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} RCOOR' + NH_3$$

При замене спирта на тиол R'SH образуются соли тиоимидатов $[RC(SR')=\overset{+}{N}H_2]X^-$ и эфиры тиокарбоновых к-т $RC(O)SR'$.

Обработка Н. H_2S позволяет получать с хорошим выходом тиоамиды $RC(S)NH_2$.

При нагревании Н. с карбоновыми к-тами R'COOH образуются имиды RCONHCOR'. Иногда имеет место миграция цианогруппы (перенитрилирование):

$$RCN + R'COOH \xrightarrow{t} R'CN + RCOOH$$

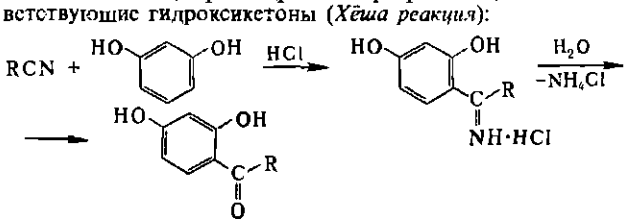
При действии галогеноводородов (HCl или HBr) на смесь Н. с карбоновыми к-тами получают гидрогалогениды амидов, а также ангидриды или галогенангидриды карбоновых к-т:

$$RCN + 2R'COOH + HCl \rightarrow [RC(OH)=\overset{+}{N}H_2]Cl^- + (R'CO)_2O$$

$$RCN + R'COOH + 2HCl \rightarrow [RC(OH)=\overset{+}{N}H_2]Cl^- + R'COCl$$

Р-ция Н. с аммиаком, первичными или вторичными аминами приводит к амидинам $RC(NHR')=NH$, с гидроксиламином – к амидоксимам $RC(NH_2)=NOH$, с гидразоном – к амидразонам $RC(NH_2)=NNH_2$.

При взаимодействии Н. с фенолами и HCl образуются соли кетиминов, при гидролизе превращающиеся в соответствующие гидроксикетоны (*Хёша реакция*):



Взаимодействие Н. с магнийорг. соед. приводит к N-магнийзамещенным кетиминам, при кислотном гидролизе к-рых образуются кетоны. Если орг. радикал в молекуле Н. обладает электроноакцепторными св-вами или пространственно затрудняет присоединение R'MgX по связи C≡N, имеет место р-ция обмена:

$$RCN + R'MgX \rightarrow RC(R')=NMgX \xrightarrow[-NH_4X,\ -MgX_2]{H_2O,\ HX} RR'CO$$

$$(C_6H_5)_3CCN + R'MgX \rightarrow R'CN + (C_6H_5)_3CMgX$$

Присоединением к Н. PCl_5 получают фосфазосоединения (иминофосфораны). Аналогично присоединяются к Н. четырехфтористая сера, тетрафторгидразин и фторид хлора, напр.:

$$RCN + PCl_5 \rightarrow RCCl_2N=PCl_3$$

$$RCN + SF_4 \rightarrow RCF_2N=SF_2$$

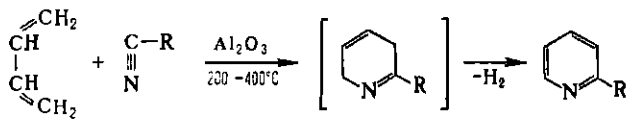
$$R_FCN + N_2F_4 \xrightarrow[-N_2]{h\nu} R_FCF_2NF_2$$

$$R_FCN + 2ClF \rightarrow R_FCF_2NCl_2$$

(R_F – перфторорг. радикал)

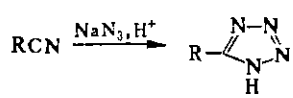
Н. реагируют с олефинами и их функцион. производными (ненасыщ. к-ты, их эфиры и др.) в присут. кислотного катализатора, образуя замещенные амиды (*Риттера реакция*); вступают в р-цию Дильса – Альдера, напр.:

$$(CH_3)_2C=CH_2 + CH_3CN \xrightarrow{H^+} CH_3CONHC(CH_3)_3$$

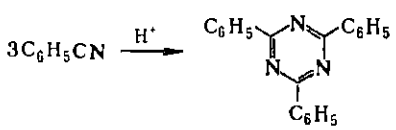


При использовании в качестве диенофила перфторалкилцианидов R_FCN или дициана р-ция циклоприсоединения идет без катализатора с количеств. выходом.

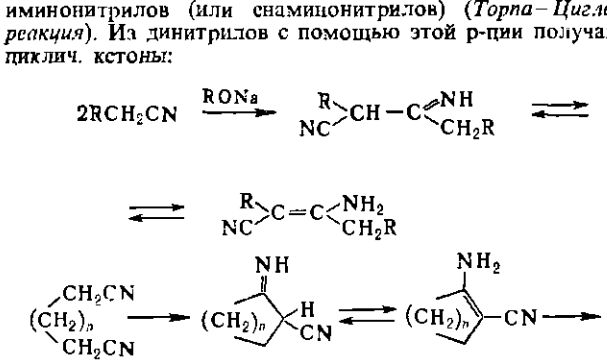
При действии на Н. азотистоводородной к-ты образуются тетразолы:

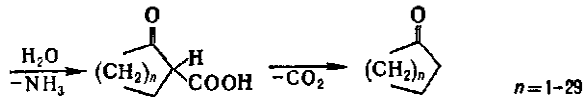


Ароматические Н., а также Н., содержащие в орг. радикале электроноакцепторные группы, в присут. кислотных катализаторов превращ. в *сим*-триазины, напр.:



В присут. оснований Н. димеризуются с образованием иминонитрилов (или енаминонитрилов) (*Торпа – Циглера реакция*). Из динитрилов с помощью этой р-ции получают *циклич. кетоны*:





$n = 1-29$

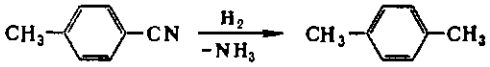
Одна из важнейших р-ций Н.–восстановление, протекающее ступенчато через промежут. образование альдиминов:

$$RCN \xrightarrow{[H]} RCH{=}NH \xrightarrow{[H]} RCH_2NH_2$$

Для восстановления Н. до аминов наиб. часто применяют каталитич. гидрирование на Pt или Pd при давлении 0,1–0,3 МПа и 20–50 °С или на Ni или Co при 10–25 МПа и 100–200 °С. Для подавления образования вторичных и третичных аминов добавляют NH_3. В качестве восстановителей используют также металлич. Na в этаноле, комплексные гидриды металлов и бора, напр. $LiAlH_4$, $NaBH_4$ и др. При восстановлении Н. $SnCl_2$ в присут. HCl образуются соли альдиминов, гидролиз к-рых приводит к альдегидам (*Стефена реакция*):

$$RCN \xrightarrow{SnCl_2,\,HCl} [RCH{=}\overset{+}{N}H_2]_2\,SnCl_6^{2-} \xrightarrow{H_2O} RCHO$$

При использовании диалкилалюминийгидридов Alk_2AlH, а также при каталитич. восстановлении Н. на Ni-Ренея в присут. гипофосфита натрия в водной CH_3COOH или в смеси CH_3COOH с пиридином можно остановить восстановление Н. на стадии образования альдимина. Напротив, в жестких условиях, напр. при 250–300 °С на смеси оксидов Cu и Ni, протекает гидрогенолиз Н.:



Электролитич. восстановление Н. на катодах с высоким перенапряжением водорода или на Ni-Ренея, удерживаемом в магн. поле, обеспечивает высокую селективность восстановления до первичных аминов с выходом более 80%.

К важнейшим р-циям Н. по орг. радикалу относят: взаимод. с карбонильными соед. с образованием цианоолефинов (см. *Кнёвенагеля реакция*), присоединение разл. нуклеофилов к α,β-ненасыщенным Н., напр. к акрилонитрилу, и полимеризацию (см. *Полиакрилонитрил*):

$$RCH_2CN + R'R''CO \rightleftarrows R'R''C{=}C(CN)R$$

$$RNH_2 + CH_2{=}CHCN \xrightarrow{OH^-} RNHCH_2CH_2CN$$

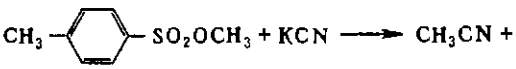
Основные методы получения. 1) Дегидратация амидов $RCONH_2$, аммониевых солей карбоновых к-т $RCOONH_4$ или альдоксимов RCH=NOH (см. *Бекмана перегруппировка*) при нагр. с P_2O_5, PCl_5, $POCl_3$ или $SOCl_2$. В пром-сти р-цию обычно проводят в присут. катализаторов дегидратации (H_3PO_4 и ее соли) в атмосфере NH_3, напр.:

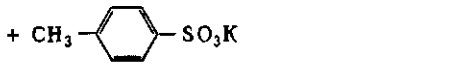
$$H_2NCO(CH_2)_4CONH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{250-350\,^\circ C} NC(CH_2)_4CN$$

2) Алкилирование солей синильной к-ты:

$$C_2H_5I + KCN \xrightarrow{t} C_2H_5CN + KI$$

$$(CH_3O)_2SO_2 + 2KCN \longrightarrow 2CH_3CN + K_2SO_4$$

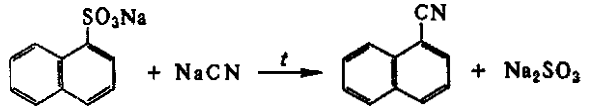




При алкилировании алкил- и аралкилгалогенидами широко применяют межфазный катализ, напр. при пром. получении бензилцианида.

Ароматические Н. получают взаимод. арилгалогенидов с CuCN или сплавлением солей сульфокислот с NaCN, напр.:

$$C_6H_5Cl + CuCN \xrightarrow{t} C_6H_5CN + CuCl$$

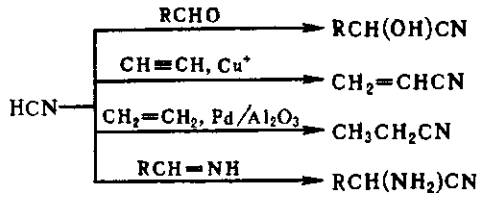


Используют также р-цию солей диазония с цианидами К или Cu (см. *Зандмейера реакция*), взаимод. ароматич. углеводородов с хлорцианом или трихлорацетонитрилом в присут. $AlCl_3$:

$$[C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N]\,Cl^- + KCN \rightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$$

$$C_6H_6 + ClCN \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CN + HCl$$

3) Присоединение HCN по кратным связям (используют для получения промышленно важных Н.), напр.:



Цианогидрины получают присоединением HCN к карбонильным соед. или эпоксидам в присут. оснований (см. *Оксинитрилы*).

4) Совместное окисление углеводородов и NH_3 кислородом воздуха при 400–500 °С в присут. молибдатов и фосфомолибдатов Bi, молибдатов и вольфраматов Te и Ce и др. катализаторов (см. *Окислительный аммонолиз*):

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{O_2} CH_2{=}CHCN$$

Для окисления м. б. использованы спирты и альдегиды, напр.:

$$C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3CN + H_2O + H_2$$

Н. образуются также при действии окислителей на амины:

$$C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow[-2H_2]{NiO_2,\ 300-350\,^\circ C} C_6H_5CN$$

5) Теломеризация олефинов с галогеноцианидами или р-ция последних с магнийорг. соед.:

$$nCH_2{=}CH_2 + ClCN \rightarrow Cl(CH_2CH_2)_nCN$$

$$RMgX + ClCN \rightarrow RCN + MgXCl$$

Анализ и применение. Для анализа Н. используют физ.-хим. методы, восстановление Н. на капельном ртутном электроде, позволяющее определять их в концентрации до 10^{-3}–10^{-5}%, а также хим. методы, напр. щелочной гидролиз Н. с послед. количеств. определением NH_3.

Применяют Н. в качестве р-рителей, инициаторов радикально-цепной полимеризации и теломеризации, сырья в произ-ве волокнообразующих полимеров и смол (см. *Полиакрилонитрильные волокна, Полиамидные волокна*), пластификаторов, лек. в-в и пестицидов.

Н. ядовиты и при работе требуют мер предосторожности (ср-ва индивидуальной защиты, приточно-вытяжная вентиляция). Н. или их отходы уничтожают щелочным гидролизом или при действии окислителей (р-ры H_2O_2 или $KMnO_4$). Механизм токсич. действия Н. связан с их способностью нарушать ф-цию фермента цитохромоксидазы, подавляя процесс переноса кислорода из крови к клеткам организма. Отравление может произойти при вдыхании паров Н., при попадании их в желудочно-кишечный тракт или через кожу. Противоядия – амилнитрит, $Na_2S_2O_3$, глюкоза (см. *Синильная кислота*).

Объем произ-ва важнейших Н. приближается к 5 млн. т/год. См. также *Акрилонитрил, Адиподинитрил, Ацетонитрил, Бензонитрил* и др.

Лит.: Бобков С. С., Смирнов С. К., Синильная кислота, М., 1970; Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981.

С. К. Смирнов.

НИТРИ́ЛЬНЫЕ КАУЧУКИ́, то же, что *бутадиен-нитрильные каучуки*.

НИТРИ́ТЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, соли азотистой к-ты HNO_2. Используют прежде всего нитриты (Н.) щелочных металлов и аммония, меньше – щел.-зем. и 3*d*-металлов, Pb и Ag. О Н. остальных металлов имеются только отрывочные сведения.

Н. металлов в степени окисления +2 образуют кристаллогидраты с одной, двумя или четырьмя молекулами воды. Н. образуют двойные и тройные соли, напр. $CsNO_2 \times \times AgNO_2$ или $Ba(NO_2)_2 \cdot Ni(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2$, а также комплексные соед., напр. $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Кристаллич. структуры известны лишь для неск. безводных Н. (см. табл.). Анион NO_2^- имеет нелинейную конфигурацию; угол ONO 115°, длина связи N—O 0,115 нм; тип связи M—NO_2 ионно-ковалентный.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НИТРИТОВ

Показатель	KNO_2	$AgNO_2$	$Ca(NO_2)_2$	$Ba(NO_2)_2$
Сингония	Моноклинная	Ромбич.	Кубич.	Гексагон.
Пространств. группа	$P2_1/m$	$Im2m$	$Fm3m$	$R\bar{3}m$
Т. пл., °С	440	120 (с разл.)	220 (с разл.)	277
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	– 380,0	– 40	– 766	– 785,5
S°_{298}, Дж/(моль·К)	117,2	128	175	183
Р-римость в воде, г в 100 г	306,7 (20 °С)	0,41 (25 °С)	84,5 (18 °С)	67,5 (20 °С)

Хорошо раств. в воде нитриты K, Na, Ba, плохо – нитриты Ag, Hg, Cu. С повышением т-ры р-римость Н. увеличивается. Почти все Н. плохо раств. в спиртах, эфирах и малополярных р-рителях.

Н. термически малоустойчивы; плавятся без разложения только Н. щелочных металлов, Н. остальных металлов разлагаются при 25–300 °С. Механизм разложения Н. сложен и включает ряд параллельно-последоват. р-ций. Осн. газообразные продукты разложения – NO, NO_2, N_2 и O_2, твердые – оксид металла или элементный металл. Выделение большого кол-ва газов обусловливает взрывное разложение нек-рых Н., напр. NH_4NO_2, к-рый разлагается на N_2 и H_2O.

Характерные особенности Н. связаны с их термич. нестойкостью и способностью нитрит-иона быть как окислителем, так и восстановителем, в зависимости от среды и природы реагентов. В нейтр. среде Н. обычно восстанавливаются до NO, в кислой окисляются до нитратов. Кислород и CO_2 не взаимод. с твердыми Н. и их водными р-рами. Н. способствуют разложению азотсодержащих орг. в-в, в частности аминов, амидов и др. С орг. галогенидами RX Н. реагируют с образованием как нитритов RONO, так и нитросоединений RNO_2.

Пром. получение Н. основано на абсорбции нитрозного газа (смеси $NO + NO_2$) р-рами Na_2CO_3 или NaOH с послед. кристаллизацией $NaNO_2$; Н. остальных металлов в пром-сти и лабораториях получают обменной р-цией солей металлов с $NaNO_2$ или восстановлением нитратов этих металлов.

Анализ Н. на нитрит-ион основан на его восстановлении сплавом Деварда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) до NH_3 и поглощении NH_3 титрованными р-рами к-т. См. также *Натрия нитрит*.

Н. применяют для синтеза азокрасителей, в произ-ве капролактама, в качестве окислителей и восстановителей в резинотехн., текстильной и металлообрабатывающей промсти, как консерванты пищ. продуктов. Н., напр. $NaNO_2$ и KNO_2, токсичны, вызывают головную боль, рвоту, угнетают дыхание и т. д. При отравлении $NaNO_2$ в крови образуется метгемоглобин, повреждаются мембраны эритроцитов. Возможно образование нитрозаминов из $NaNO_2$ и аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте.

Лит.: Миновнч М. А., Миновнч В. М., Соли азотистой кислоты. Нитриты, М., 1979.

П. М. Чукуров.

НИТРИ́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, эфиры азотистой к-ты HNO_2. Содержат одну или неск. групп —O—N=O, связанных ковалентной связью с атомом углерода орг. радикала. Низшие алкилнитриты – газы, остальные – бесцв. или желтоватые жидкости, не раств. в воде, смешиваются с обычными орг. р-рителями. Н. о. более летучи, чем изомерные им нитросоединения. Физ. св-ва нек-рых Н. о. приведены в таблице.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРИТОВ

Соединение	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Метилнитрит CH_3ONO	– 12	0,991	–
Пропилнитрит C_3H_7ONO	48,5	0,935*	1,3604
Бутилнитрит C_4H_9ONO	77,8	0,8823	1,3768
Изобутилнитрит *изо*-C_4H_9ONO	67	0,8699**	1,3715**
Изопентилнитрит (изоамилнитрит) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO$	99,2	0,8828	1,3918

* При 21 °С. ** При 22 °С.

Вращение вокруг связи O—N заметно заторможено (барьер вращения ΔG^* 34 кДж/моль), поэтому *s-цис-* и *s-транс*-конформеры спектрально различимы. ИК спектр Н. о. имеет характеристич. полосы 1613–1625 и 1653–1681 $см^{-1}$ (N=O) соотв. для *s-цис-* и *s-транс*-форм. В УФ спектрах $\lambda_{макс}$ 220 нм ($\varepsilon \approx 2 \cdot 10^3$) и 340–385 нм ($\varepsilon \approx 70$–$80$), соответствующие $\pi \to \pi^*$- и $n \to \pi^*$-переходам. В спектрах ЯМР ^{14}N и ^{15}N хим. сдвиг атома N δ 200–250 м. д. (относительно CH_3NO_2).

При комнатной т-ре Н. о. медленно разлагаются, на свету низшие Н. о. могут взрываться. В кислой среде легко гидролизуются; это позволяет использовать Н. о. в качестве мягких нитрозирующих агентов (для получения малостабильных солей диазония, дезаминирования алкиламинов, нитрозирования фенолов и СН-кислот и т. п.). Н. о., имеющие активир. атом Н при β-углеродном атоме, могут отщеплять HNO_2, напр.:

$$RCH(ONO)CH_2NO_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} RCH{=}CHNO_2$$

При действии N_2O_5 Н. о. окисляются в нитраты, при действии гидразина или $LiAlH_4$ восстанавливаются в соответствующие спирты. Н. о., содержащие в молекуле более трех атомов С, претерпевают фотохим. перегруппировку в нитрозосоед. (*Бартона реакция*), напр.:

$$CH_3(CH_2)_3CH_2ONO \xrightarrow{h\nu} CH_3CH(NO)(CH_2)_2CH_2OH$$

Р-ция идет стереоселективно и используется для введения функц. групп в неактивные участки сложных молекул, напр. стероидов.

Получают Н. о. взаимод. спиртов с разл. нитрозирующими агентами [$NaNO_2/H_2SO_4$, $NaNO_2/Al_2(SO_4)_3$, оксиды

азота, NOCl/пиридин, $NOBF_4$] или взаимод. алкилгалогенидов с солями HNO_2 (наряду с нитросоед.).

Н. о.– высокотоксичные соединения. Этил- и пентилнитриты учащают пульс, понижают кровяное давление, окисляют гемоглобин в метгемоглобин. Н. о. обладают сосудорасширяющим и спазмолитич. действием. Изопентилнитрит – противоядие при отравлении синильной к-той и ее солями.

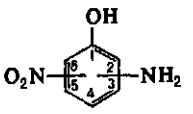
Н. о.– полупродукты в орг. синтезе.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 440–45; Houben – Weil, Methoden der organischen Chemie, Bd 6, Tl 2, Stuttg., 1963, S. 325–62.

С. Л. Иоффе.

НИТРОАЛКИ́ДНЫЕ ЛА́КИ, см. *Эфироцеллюлозные лаки.*

НИТРОАМИНОФЕНО́ЛЫ (аминонитрофенолы), соед. общей ф-лы $HOC_6H_{5-(n+m)}(NH_2)_n(NO_2)_m$. Кристаллы от оранжевого до коричневого цвета (см. табл.); хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, хуже – в воде. Наиб. практич. значение имеют Н. ф-лы I (мол. м. 146,18), а также 2-амино-4,6-динитрофенол (пикраминовая к-та).



I

Обладают св-вами ароматич. *нитросоединений* и *аминофенолов*. Направление электроф. замещения определяется группами OH и NH_2. Так, 3-амино-5-нитрофенол бромируется Br_2 в CH_3COOH с образованием смеси 2-бром- и 2,4,6-трибромпроизводных. 2-Амино-4-нитрофенол при обработке смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 при 0 °С разрушается. При диазотировании в абс. этаноле 3-амино-4-нитрофенол превращ. в 4-нитрофенол.

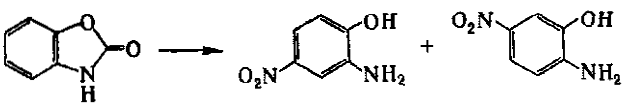
ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НИТРОАМИНОФЕНОЛОВ

Положение заместителей		Т.пл., °С
NH_2	NO_2	
2	3	216–217
2	4	143–144
2	5	203–204
2	6	111–112
2	4,6*	169–171
3	4	185–186
3	5	165
3	6	163
4	2	127
4	3	154

* Мол.м. 153,08.

2-Амино-4-нитрофенол при нагр. с NaOH и $Na_2S_2O_3$ при 160 °С образует черный сернистый краситель.

В пром-сти 2-амино-4-нитрофенол и 2-амино-6-нитрофенол получают восстановлением динитрофенолов сульфидами Na или NH_4. При нитровании бензоксазолона с послед. омылением препаративно выделяют смесь 4- и 5-нитропроизводных 2-аминофенола:



2-Амино-4,6-динитрофенол получают восстановлением пикриновой к-ты действием NaHS с послед. разложением полученного пикрамината Na разб. р-ром H_2SO_4.

Н. применяют в произ-ве азокрасителей и красителей для меха. 2-Амино-4-нитрофенол – антиоксидант, светостабилизатор резин, катализатор в произ-ве 1,4-гексадиена; при попадании на кожу вызывает дерматит. 2-Амино-4,6-динитрофенол – цветной стандарт при определении сахаров, реагент для обнаружения белков и аминокислот; при мех. воздействии и нагревании взрывается; т. всп. 205–210 °С.

Лит.: Ullmanns Encyclopädie, 5 Aufl., Bd A/2, Weinheim, 1985, S. 106.

Н. Н. Артамонова.

НИТРОАММОФОСФА́ТЫ, сложные *комплексные удобрения*, содержащие в качестве осн. питат. элементов азот, фосфор и калий. Различают нитроаммофос (включает нитраты и фосфаты аммония) и нитроаммофоску (включает также соли калия). Фосфатная составляющая – дигидроортофосфат аммония, или моноаммонийфосфат (нитроаммофос, нитроаммофоска), либо гидроортофосфат аммония, или диаммонийфосфат (нитродиаммофос, нитродиаммофоска).

Сырьем для произ-ва Н. служат экстракционная (реже – термическая) H_3PO_4, HNO_3, NH_3 и KCl (реже – K_2SO_4). При введении KCl в плав нитроаммофоса часть его находится в виде самостоят. фазы, а часть вступает в обменную р-цию с образованием NH_4Cl и KNO_3.

Степень конверсии сырья зависит в осн. от соотношения исходных компонентов. Наиб. часто используемые в промсти марки Н. приведены в табл. 1. Плав нитроаммофоса

Табл. 1.– СОСТАВ НИТРОАММОФОСА И НИТРОАММОФОСКИ

Соотношение $N:P_2O_5:K_2O$	Соотношение в исходной смеси $NH_4H_2PO_4:NH_4NO_3:KCl$	Состав, %			
		$N_{общ}$	P_2O_5	K_2O	Суммарная концентрация действующих в-в, %
1:1:0	41,4:58,6:0	25,6	25,6	0	51,2
1:1:1	29,4:41,7:28,9	18,2	18,2	18,2	54,6
1:1,5:1,5	35,5:29,6:34,4	14,7	22,2	22,2	59,1

(состав $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:0$) при 180 °С и влажности 2% имеет плотн. 1,492 г/см³, динамич. вязкость 6,1 мПа·с; св-ва нитроаммофоса – т-ра полного плавления 172–174 °С, теплота плавления 68,62 кДж/кг, т. разл. 225 °С. Плав нитроаммофоски (состав 1:1:1) при 180 °С и влажности 0,8% имеет плотн. 1,526 г/см³ и динамич. вязкость 135 мПа·с; т. разл. нитроаммофоски 220 °С. Разложение Н. протекает с выделением теплоты и автокаталитич. ускорением. Н. – сильно слеживающиеся, гигроскопичные удобрения (табл. 2), требующие кондиционирования.

Табл. 2.– ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОАММОФОСФАТОВ

Соотношение $N:P_2O_5:K_2O$	Насыпная плотн., г/см³	Прочность частиц по фракциям, г/гранул			Угол естеств. откоса, °	Гигроскопич. точка*, %	Слеживаемость, кгс/см²
		1 мм	2 мм	3 мм			
1:1:0	0,97	110	400	800	56	58	0,50
1:1:1	1,00	–	3200	6500	63	54	0,22
1:1,5:1,5	1,05	820	3500	7700	60	58	0,27

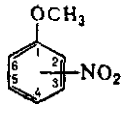
* Равновесная влажность над насыщ. р-ром при 20 °С.

Технология получения Н. заключается в совместной или раздельной нейтрализации H_3PO_4 и HNO_3 аммиаком. Способы произ-ва Н. основаны на переработке плавов либо р-ров. В первом случае смесь к-т нейтрализуют до pH 3,2–2,8, упаривают полученный р-р до влажности 1,5% в однокорпусном выпарном аппарате и гранулируют плав в спец. аппарате – башне; достоинства грануляции плавов – отсутствие внеш. ретура (возвращаемая в систему часть готового продукта); недостатки процесса – ограниченность марок выпускаемых удобрений из-за невозможности получения диаммониевых форм и сложности введения в систему калийсодержащих компонентов. Во втором случае к-ты нейтрализуют раздельно (массовое соотношение NH_3/H_3PO_4 ок. 0,7) до получения плава NH_4NO_3, смешивают его с пульпой фосфатов аммония, NH_3 и KCl в аммонизаторе-грануляторе; далее гранулир. продукт сушат, классифицируют, охлаждают и кондиционируют; при аммонизации пульпы фосфатов до NH_3/H_3PO_4 ок. 1,0 и 1,8 получают соотв. нитроаммофоску и нитродиаммофоску; достоинство данного многоретурного процесса – возможность получения удобрений в широком ассортименте на установках большой единичной мощности.

Н. применяют на почвах всех типов под разные с.-х. культуры как основное и припосевное (в рядки) удобрение, а также для подкормки.

Лит.: Справочная книга по химизации сельского хозяйства, 2 изд., М., 1980; Технология фосфорных и комплексных удобрений, М., 1987. *А. А. Бродский.*

НИТРОАНИЗО́ЛЫ (метоксинитробензолы). Наиб. практич. значение имеют Н. ф-лы I, мол. м. 153,14; желтые или оранжевые кристаллы (см. табл. 1); хорошо раств. в диэтиловом эфире, этаноле и др. орг. р-рителях, плохо – в воде; перегоняются с водяным паром.



I

По хим. св-вам Н. – типичные представители ароматич. *нитросоединений*. 2-Н. хлорируется Cl_2 или SO_2Cl_2 в присут. HCOOH или CH_3COOH и сульфируется HSO_3Cl в положение 4. При нагр. в автоклаве с водным р-ром NH_3 при 180–200 °С Н. превращ. в нитроанилины, при кипячении со спиртовой щелочью 4-Н. образует 4,4'-диметоксиазоксибензол. Нитрование конц. HNO_3 при 0 °С приводит к образованию динитроанизолов (мол. м. 198,14; табл. 2). Так, из 2-Н. получают смесь 2,4- и 2,6-динитроанизолов, из 3-Н. – смесь 2,5-, 3,4- и 2,3-динитропроизводных, из 4-Н. – 2,4-динитроанизол. Дальнейшее нитрование смесью HNO_3 с H_2SO_4 приводит к образованию тринитроанизолов (мол. м. 244,14).

Табл. 1. – СВОЙСТВА МОНОНИТРОАНИЗОЛОВ

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4	μ, Кл·м
2-Н.	10,45	276,8 138/11 мм рт.ст.	1,2540 (20 °С)	$16,6 \cdot 10^{-30}$
3-Н.	39	258	1,373 (18 °С)	$12,35 \cdot 10^{-30}$
4-Н.	54	274	1,2192 (60 °С)	$15,8 \cdot 10^{-30}$

Табл. 2. – СВОЙСТВА ДИ- И ТРИНИТРОАНИЗОЛОВ

Положение групп NO_2	Т.пл., °С	Т.кип., °С/мм рт.ст.	d_4
2,4	95	206–207/12	1,254 (5 °С)
2,3	119	–	1,524 (20 °С)
3,5	105,5	–	1,558 (12 °С)
2,6	118	–	1,300 (128 °С)
2,5	97	136–138/2	1,476 (18 °С)
3,4	71	168/3	1,332 (110 °С)
2,4,6	68,5–68*	–	–
2,4,4	155	–	–
2,4,5	105	–	–
3,4,5	119–120	–	–

* μ $6,66 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

При нагр. ди- и тринитроанизолов со спиртовым р-ром NH_3 при 40–60 °С происходит замена метоксигруппы на аминогруппу с образованием нитроанилинов, при нагр. с водой – замена на гидроксил с образованием динитрофенолов. 2,3,4-Тринитроанизол при взаимодействии со спиртовым р-ром NH_3 превращается в 2,4-динитро-3-аминоанизол.

В пром-сти 2- и 4-Н. получают метоксилированием соотв. 2- или 4-нитрохлорбензола, водным р-ром 80–90%-ного метанола в автоклаве при 95–110 °С в течение 4–8 ч в присут. воздуха (или O_2) и щелочи. 3-Н. синтезируют нагреванием 3-нитрофенола с метиловым эфиром *п*-толуолсульфокислоты и водным р-ром щелочи.

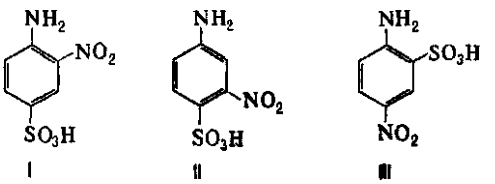
2,4-Динитроанизол м. б. получен метоксилированием 2,4-динитрохлорбензола метанолом в присут. NaOH при 60 °С в течение 2 ч, взаимод. 1-фтор-2,4-динитробензола с CH_3OH в присут. триэтиламина; 2,6-динитроанизол – взаимод. 2-хлор-1,3-динитробензола с CH_3ONa при комнатной т-ре; 3,5-динитроанизол – нагреванием 1,3,5-тринитробензола с CH_3ONa в CH_3OH. Тринитроанизолы получают обычно нитрованием соответствующих динитропроизводных.

2-, 4-Н. и 2,4-динитроанизолы применяют в произ-ве 2-, 4-анизидинов и 4-нитро-2-анизидина – промежут. продуктов при синтезе красителей и нек-рых лек. ср-в. 2,4,6-Тринитроанизол – бризантное ВВ, применяемое для снаряжения разл. боеприпасов.

Для 2-Н. т. всп. 118 °С, т. воспл. 424 °С; для 4-Н. – соотв. 116 и 448 °С; ПДК для 2- и 4-Н. 3 мг/м³; $ЛД_{50}$ 2,3–3 г/кг (белые мыши, перорально).

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955 *Н. Н. Артамонова.*

НИТРОАНИЛИНСУЛЬФОКИСЛО́ТЫ (аминонитробензолсульфокислоты). Наиб. практич. значение имеют 4-амино-3-нитро-, 4-амино-2-нитро- и 2-амино-5-нитробензолсульфокислоты (ф-лы I–III; мол. м. 218,18; по традиц. номенклатуре, соотв. 2-нитроанилин-4-сульфокислота, 3-нитроанилин-4-сульфокислота и 4-нитроанилин-2-сульфокислота). Н. не имеют четких т-р плавления; раств. в орг. р-рителях, хуже – в воде (кроме соед. I). Обладают св-вами ароматич. сульфокислот и нитроанилинов.



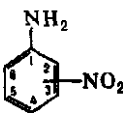
I II III

Соед. I получают аммонолизом 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислоты в автоклаве при 160 °С и давлении 0,5–0,6 МПа, соед. II – нагреванием 1,3-динитробензола с сульфитом Na с послед. подкислением H_2SO_4 и гидролизом реакц. смеси, соед. III – аммонолизом 5-нитро-2-хлорбензолсульфокислоты при 140 °С, 0,9–1 МПа.

Н. – промежут. продукты в произ-ве пигментов, кислотных и прямых азокрасителей, сульфопроизводных 1,3- и 1,4-фенилендиаминов.

Лит. см. при ст. *Нитроанилины.* *Г. И. Пуца.*

НИТРОАНИЛИ́НЫ. Наиб. практич. значение имеют Н. ф-лы I, мол. м. 138,12; желтые кристаллы (см. табл.); хорошо раств. в горячей воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе, плохо – в холодной воде.



I

Обладают св-вами ароматич. *аминов* и *нитросоединений*. Образуют соли с сильными неорг. к-тами. *При кипячении со щелочами* группа NH_2 в 2- и 3-Н. отщепляется в виде NH_3 с образованием соответствующих нитрофенолов. Под действием Zn в спиртовом р-ре KOH 2- и 4-Н. легко восстанавливаются в соответствующие фенилендиамины. В разбавленных к-тах диазотируются под действием $NaNO_2$. При нитровании нитрующей смесью превращ. в ди- и полинитроанилины. Важнейшие из них – 2,4-динитроанилин

СВОЙСТВА НИТРОАНИЛИНОВ

Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d_4^{15}
2-Н.	71,5	270 (с разл.), 165–166/28 мм рт.ст.	1,442
3-Н.	114	305,7 (с разл.), 100/0,16 мм рт.ст.	1,430
4-Н.	149	336 (с разл.), 106/0,03 мм рт.ст.	1,424

(мол. м. 183,12, т. пл. 187–188 °С, d_4^{15} 1,615) и 2,4,6-тринитроанилин (мол. м. 229,12, т. пл. 188–189 °С, d_4^{15} 1,762). Ди- и тринитроанилины плохо раств. в этаноле, не раств. в воде. 2,4-динитроанилин в присут. водного р-ра Na_2S_2 превращ. в 4-нитро-1,2-фенилендиамин. Диазотирование 2,4-динитроанилина и 2,4,6-тринитроанилина под действием $NaNO_2$ протекает только в присут. конц. H_2SO_4.

В пром-сти 2- и 4-Н., динитроанилины и тринитроанилины получают аминированием соответствующих нитрохлорбензолов 40%-ным водным р-ром NH_3 при 170–197 °С, 5 МПа, в течение 4–7 ч. 4-Н. получают также нитрованием форманилида с послед. отщеплением группы CHO при нагр. в кислой среде.

3-Н. получают восстановлением *м*-динитробензола р-ром полисульфида Na при нагр. в присут. чугунной стружки.

Мононитроанилины – диазосоставляющие при образовании на волокне нерастворимых азокрасителей; носят назв. азоаминов (см. *Азогены*), напр. 2-Н. – азоамин оранжевый О, 3-Н. – азоамин оранжевый К, 4-Н. – азоамин красный Ж. 4-Н. применяют также в произ-ве дисперсных и катионных красителей, пигментов, оптич. отбеливателей, для получения *п*-фенилендиамина, 2-хлор-4-нитроанилина, 2,6-дихлор-4-нитроанилина, в качестве ингибитора коррозии; 2-Н. – в произ-ве диазолей, дисперсных красителей, пигментов, для получения *о*-фенилендиамина, 4,6-дихлор-2-нитроанилина, а также используют в качестве фотографич. антивуалирующего агента, кислотно-основного индикатора для титриметрич. определения фенолов и карбоновых к-т в неводных средах (этилендиамин, пиридин, *трет*-бутанол).

2,4-Динитроанилин применяют в произ-ве дисперсных и азокрасителей, красителей меха, пигментов, для получения 4-нитро-1,3-фенилендиамина, 2-хлор- и 2-бром-4,6-динитроанилинов, используют как ингибитор коррозии.

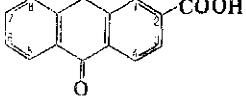
Н. раздражают слизистые оболочки глаз и кожу, вызывают желтую пигментацию кожи и экзему, вредно действуют на сердечно-сосудистую и центр. нервную системы, ф-цию печени, превращают гемоглобин крови в метгемоглобин. ПДК для 2-Н. 0,5 мг/м^3, для 3- и 4-Н. 0,1 мг/м^3.

Для 2-Н. и 2,4-динитроанилина т. самовоспл. 505 и 461 °С, ниж. КВП 39,6 и 13,3 г/м^3 соответственно.

Лит.: Чекалин М. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, М., 1984.

Г. И. Пучк.

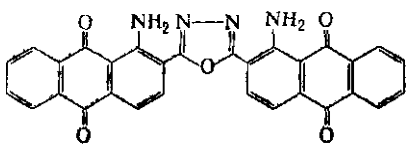
НИТРОАНТРАХИНОНКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, соед. общей ф-лы $C_{14}H_{8-(n+m)}O_2(NO_2)_n(COOH)_m$. Практич. значение имеют соед. с $n = m = 1$ (мол. м. 297,6) – 1-нитроантрахинон-2-карбоновая к-та (ф-ла I; т. пл. 285–287 °С), 5-нитроантрахинон-1-карбоновая к-та (т. пл. >330 °С) и 5-нитроантрахинон-2-карбоновая к-та.



I

Восстановление Н. к. разл. агентами приводит к аминоантрахинонкарбоновым к-там; напр., соед. I под действием $NaBH_4$ в 1%-ном водном р-ре NH_3 при 25 °С или при гидрировании в присут. Pd/C в водно-щелочной среде при 90 °С и 5 МПа количественно превращ. в 1-аминоантрахинон-2-карбоновую к-ту, применяемую в произ-ве кубовых красителей. При кипячении с анилином I превращ. в 1-анилиноантрахинон-2-карбоновую к-ту, при кипячении с CH_3ONa – в 1-метоксипроизводное.

Н. к. с PCl_5 и $SOCl_2$ образуют хлорангидриды, к-рые при послед. действии спиртов или аминов и р-ров NH_3 превращ. в эфиры или амиды соответственно. Так, кипячение I с PCl_5 в бензоле с послед. обработкой спиртовым р-ром NH_3 приводит к амиду – желтые кристаллы, т. пл. 300 °С. Полученный амид при нагр. с NaClO в водном р-ре NaOH по р-нии Гофмана превращ. в 2-амино-1-нитроантрахинон, к-рый далее м. б. восстановлен в 1,2-диаминоантрахинон. Взаимод. хлорангидрида соед. I с гидразингидратом в хлорбензоле при нагр. приводит к гидразиду, к-рый после циклизации в 2%-ном олеуме при 85–90 °С и послед. аммонолиза превращ. в соед. ф-лы II – краситель антрахиноновый кубовый бордо. Соед. II, содержащее в положениях 4 и 4′ вместо атомов H группы NHC_6X_5, – краситель антрахиноновый кубовый синий.



II

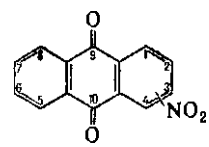
В пром-сти 1-нитроантрахинон-2-карбоновую к-ту получают окислением 2-метил-1-нитроантрахинона CrO_3 в конц. H_2SO_4 при 70 °С или $K_2Cr_2O_3$ при 25–30 °С (выход более 90%); 5-нитроантрахинон-2-карбоновую к-ту синтезируют нагреванием 5-нитроантрахинон-2-карбальдегида с р-ром хромовой к-ты на водяной бане или взаимод. с конц. H_2SO_4 в CH_3COOH, 5-нитроантрахинон-1-карбоновую к-ту – нитрованием антрахинон-1-карбоновой к-ты смесью HNO_3 и конц. H_2SO_4 при 95 °С или омылением 5-нитро-1-цианоантрахинона 80%-ной H_2SO_4 при нагревании.

Н. – промежут. продукты в синтезе разл. кубовых красителей.

Лит.: Горелик М. В., Химия антрахинонов и их производных, М., 1983.

С. И. Диденко.

НИТРОАНТРАХИНО́НЫ, соединение общей формулы $C_{14}H_{8-n}O_2(NO_2)_n$. Наиб. практич. значение имеют мононитроантрахиноны ф-лы I – 1- и 2-Н., а также 1,5- и 1,8-динитроантрахиноны – светло-желтые или желтые кристаллы (см. табл.); хорошо раств. в бензоле, нитробензоле, хлорбензоле, CH_2Cl_2, CH_3COOH, плохо – в этаноле, диэтиловом эфире, не раств. в воде.



I

Мн. производные Н. под действием избытка Na_2S при 95–98 °С восстанавливаются до *аминоантрахинонов*. 1-Н., в к-рых в положении 4 находится атом галогена или вторая нитрогруппа, обычно восстанавливаются действием металла в кислой среде; напр., 1-амино-4-хлорнитроантрахинон получают восстановлением соответствующего нитропроизводного железом в 90%-ной H_2SO_4. При нитровании или сульфировании 1- и 2-Н. нитро- или сульфогруппа вступают в незамещенное ядро антрахинона. Например, при сульфировании 1-Н. образуется смесь 1-нитроантрахинон-5- и 1-нитроантрахинон-8-сульфокислот, при сульфировании 2-Н. – смесь 1-нитроантрахинон-6- и 1-нитроантрахинон-7-сульфокислот. При хлорировании 1-Н. хлорсульфоновой кислотой в олеуме или под действием Cl_2 с хорошим выходом получается 1-нитро-5,8-дихлорантрахинон.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРОАНТРАХИНОНОВ

Положение нитрогруппы в ядре антрахинона	Мол.м.	Т.пл., °С
1*	253,2	233
2	253,2	184–185
1,3	298,2	240
1,5	298,2	385
1,6	298,2	259
1,7	298,2	295
1,8	298,2	312
2,6	298,2	330
2,7	298,2	280

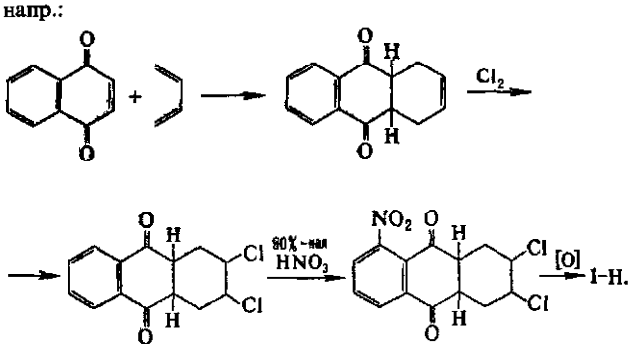
* Т.кип. 270–271 °С/7 мм рт.ст.

Нитрогруппа в Н. обменивается на др. группы (амино-, гидрокси-, алкоксигруппы), причем в случае 1-Н. обычно легче, чем в случае 2-Н. Так, 1-Н. и 1,5-динитроантрахинон с 25%-ным водным р-ром NH_3 под давлением при 150–170 °С в разл. р-рителях (хлорбензол, ксилол, сульфолан) превращ. соотв. в 1-амино- и 1,5-диаминоантрахиноны; 1,6- и 1,7-динитроантрахиноны при взаимод. с ароматич. аминами при 150–180 °С замещают нитрогруппу в положении 1 на аминогруппу. При нагр. с 15–20%-ным водным р-ром KOH (150 °С) или с $Ca(OH)_2$ (200 °С) 1-Н., 1,5- и 1,8-динитроантрахиноны образуют соотв. моногидрокси- или дигидроксиантрахиноны; 1,6- и 1,7-динитроантрахиноны в тех же

условиях замещают на гидроксил только группу NO_2 в положении 1. При взаимод. с метилатом Na Н. превращ. в соответствующие метоксиантрахиноны.

Нагревание 1-Н. с $Na_2S_2O_3$ приводит к образованию 1-антрахинонсульфокислоты, 2-Н. в тех же условиях превращ. в смесь 2-аминоантрахинона (60–65%), 2-сульфаминоантрахинона (16–19%) и 3-аминоантрахинона-2-сульфокислоты; 1-нитро-2-метилантрахинон реагирует только под давлением.

В пром-сти 1-Н. получают гл. обр. нитрованием антрахинона избытком конц. HNO_3 в конц. H_2SO_4 или 85–95%-ной HF при 20–25 °С (выход 60–70%); 2-Н.– окислением 2-аминоантрахинона надсерной к-той. 1- и 2-Н. м. б. также получены диеновым синтезом из 1,4-нафтохинона, напр.:



1,5- и 1,8-Динитроантрахиноны синтезируют нитрованием 1-Н. или антрахинона смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 при 40–70 °С (выход 40,5 и 36,2% соотв.); побочные продукты – 1,6-, 1,7-, 2,6- и 2,7-динитропроизводные.

Н.– промежут. продукты в синтезе красителей; 1-Н. используют для получения 1-аминоантрахинона, применяемого в произ-ве 1-амино-4-броманрахинон-2-сульфокислоты (бромаминовой к-ты), 1,5- и 1,8-динитроантрахиноны – полупродукты при получении синих дисперсных красителей.

Лит.: Горелик М. В., Химия антрахинонов и их производных, М., 1983; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N.Y., 1978, p. 716–19. *С. И. Дидvenko.*

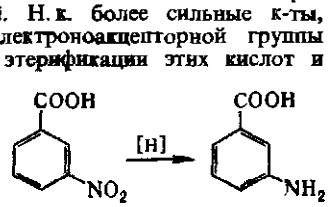
НИТРОБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ, соед. общей ф-лы $(NO_2)_nC_6H_{5-n}COOH$. Все Н. к.– кристаллы; хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, плохо – в воде, бензоле, хлороформе (см. табл.).

СВОЙСТВА НИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Соединение	Т.пл., °С	d_4^{20}	Константа диссоциации в воде	Р-римость в воде, % (25 °С)	Т-ра декарбоксилирования, °С
2-Нитробензойная к-та *	148,6	1,575	$6,1\cdot10^{-3}$ (18 °С)	0,75	180
3-Нитробензойная к-та *	143,9	1,494	$3,48\cdot10^{-4}$ (25 °С)	0,24	238
4-Нитробензойная к-та*	241–243	1,610	$3,93\cdot10^{-4}$ (25 °С)	0,02	242
3,5-Динитробензойная к-та**	206,5–207,2	–	$1,63\cdot10^{-3}$	–	–
2,4,6-Тринитробензойная к-та***	228,7	–	–	2,05	100

* Мол. м. 167,09. ** Мол. м. 212,11. *** Мол. м. 258,11.

К. обладают свойствами *бензойной кислоты* и ароматических *нитросоединений*. Н. к. более сильные к-ты, чем бензойная; наличие электроноакцепторной группы увеличивает скорость этерификации этих кислот и реакционную способность их хлорангидридов. Восстановление Н. к. Fe в HCl приводит к соответствующим аминобензойным кислотам, например:



При повышенной температуре Н. к. легко декарбоксилируются.

В пром-сти 3-нитробензойную к-ту получают нитрованием бензойной к-ты под действием KNO_3 в конц. H_2SO_4 при 20–24 °С. При этом образуются 20% 2- и 1,5% 4-нитробензойной к-ты, к-рые отделяют от осн. продукта фракционной кристаллизацией натриевых солей этих к-т. В лаборатории 3-Н. к. получают нитрованием метилового эфира бензойной к-ты с послед. гидролизом.

Осн. способ получения 2- и 4-Н. к.– окисление соответствующих нитротолуолов дихроматом Na или MnO_2. Др. метод получения 2-Н. к.– окисление *о*-нитротолуола 15–20%-ной HNO_3 при 160–165 °С и 1,6–2,0 МПа, 4-Н. к.– жидкофазное окисление *п*-нитротолуола кислородом воздуха в среде CH_3COOH при 170–180 °С, 1,6 МПа в присут. ацетатов Co или Mn, а также стеарата Co.

3,5-Динитробензойную к-ту в пром-сти получают нитрованием бензойной к-ты смесью дымящей HNO_3 и H_2SO_4; 2,4,6-тринитробензойную к-ту – окислением 2,4,6-тринитротолуола солями хромовой к-ты в конц. H_2SO_4 (40–50 °С).

2-Н. к. применяют в синтезе производных бензидина, в частности бензидин-3,3′-дикарбоновой к-ты, 3- и 4-Н. к.– в синтезе аминобензойных к-т, являющихся полупродуктами при получении азокрасителей, лек. препаратов, *м-* и *п-нитробензоилхлоридов*, *пигментов*. *Хлорангидрид* 3,5-динитробензойной к-ты применяют для идентификации спиртов и аминов.

3- и 4-Н. к. и их производные обладают бактерицидным и бактериостатич. действием.

Вызывают раздражение слизистых оболочек носа; взвешенная в воздухе пыль Н. к. взрывоопасна; для 4-Н к. ниж. КПВ 20,6 г/м³, т. самовоспл. 458 °С.

Лит.: Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, Л., 1980. *Г. И. Пуца.*

НИТРОБЕНЗО́Л (мирбановое масло) $C_6H_5NO_2$, мол. м. 123,11, бесцв. или зеленовато-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля; т. пл. 5,85 °С, т. кип. 211,03 °С, 108,2°/30 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,2037; n_D^{20} 1,1562, η 2,165 мПа·с (15 °С), 1,634 мПа·с (30 °С); γ $4,335\cdot10^{-6}$ Н/м; C_p^0 0,1774 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{обр}$ –17,165 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ (для жидкости) –3094,88 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 46,05 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 58,19 кДж/моль. При –30 °С – кристаллы моноклинной сингонии ($a = 0,386$ нм, $b = 1,165$ нм, $c = 1,324$ нм, $\beta = 95,58°$, $z = 4$). Плохо раств. в воде (0,19% по массе при 20 °С, 0,8% при 80 °С); смешивается во всех отношениях с диэтиловым эфиром, бензолом; хорошо раств. в др. орг. р-рителях, перегоняется с водяным паром.

По хим. св-вам – типичное ароматич. *нитросоединение*. Электроф. замещение (хлорирование, нитрование, сульфирование) протекают труднее, чем для бензола, что обусловлено сильным электроноакцепторным действием группы NO_2. Замещение идет преим. в *мета*-положение. Нитрование Н. протекает по схеме 1 или 2:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+ \qquad (1)$$

$$C_6H_5NO_2 + NO_2^+ \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H^+$$

$$C_6H_5NO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows [C_6H_5N^{\langle O}_{OH}]^+ + HSO_4^- \qquad (2)$$

$$[C_6H_5N^{\langle O}_{OH}]^+ + NO_2^+ \longrightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + 2H^+$$

Нуклеоф. замещение протекает легко; второй заместитель вступает в *орто-* или *пара*-положение, напр. сплавление с KOH при 100 °С приводит к *о*-нитрофенолу. Н. не вступает в р-цию Фриделя–Крафтса. Восстановление Н. зависит от природы восстановителя и условий проведения р-ции. При восстановлении металлами (Fe, Zn или Sn) в кислой среде, сульфидами металлов, H_2 в присут. металлич. катализаторов или $SnCl_2$ в CH_3COOH Н. превращ. в анилин; при

действии Zn в щелочной среде или $LiAlH_4$ образует смесь азо- и азоксибензолов, превращающихся затем в гидразобензол, а при взаимод. с Na_3AsO_3 – азоксибензол. Обработка Н. Zn в нейтральной среде приводит к N-фенилгидроксиламину, смесью $Na_2S_2O_3$ с Na_3PO_4 – к фенилсульфамату Na. При электрохим. восстановлении в сернокислой среде Н. превращ. в *п*-аминофенол.

В пром-сти для получения Н. используют непрерывный процесс нитрования бензола смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4; выход 96–99%. В лаборатории Н. получают добавлением бензола к смеси HNO_3 (плотн. 1,4 г/см³) и H_2SO_4 (1,84 г/см³) в соотношении 1 : 1 при 55–60 °С; время выдержки 45 мин; выход 81%.

Определяют Н. полярографически или восстановлением с помощью $TiCl_2$ или $TiSO_4$ в кислой среде с послед. оттитровыванием избытка Ti^{2+}, а также переведением Н. в *м*-динитробензол с определением последнего колориметрически. Н. окрашивает 10%-ный р-р КОН в розовый цвет.

Н. токсичен, всасывается через кожу; оказывает сильное действие на центр. нервную систему, нарушает обмен в-в, вызывает заболевания печени, окисляет гемоглобин в метгемоглобин; ПДК 3 мг/м³. Т. всп. 88 °С, т. воспл. 482 °С.

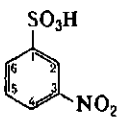
Н. – исходное сырье в произ-ве анилина, ароматич. азотсодержащих соед. (напр., бензидина, хинолина, азобензола); р-ритель эфиров целлюлозы; компонент полировальных составов для металлов.

В США ежегодно производится более 250 тыс. т Н.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных и взрывчатых веществ, 3 изд., Л., 1981; Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981.

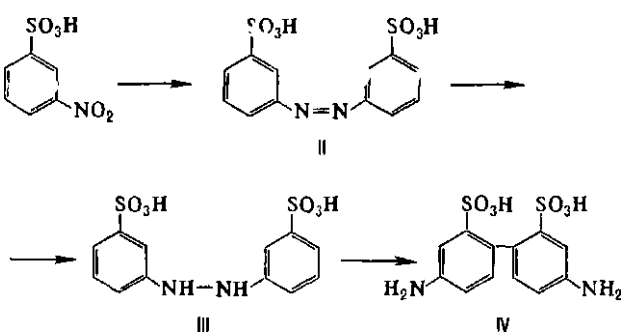
В. И. Ерашко.

м-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА́ (3-нитробензолсульфокислота), ф-ла I, мол. м. 203,17; бесцв. кристаллы; т. пл. 70 °С; гигроскопична; хорошо раств. в воде, этаноле. Со щелочными и щел.-зем. металлами образует р-римые в воде соли; р-римость при 25 °С для К-соли 3,04%, для Pb-соли 6,09%.



I

Н. обладает св-вами ароматич. *нитросоединений* и *бензолсульфокислот*. С $SOCl_2$ при 70 °С образует соответствующий ангидрид (т. пл. 130–140 °С) с примесью сульфохлорида (т. пл. 142 °С), при 180–200 °С превращ. в *м*-дихлорбензол. К-соль Н. с PCl_5 при 100 °С превращ. в 3-нитробензолсульфохлорид (т. пл. 63–64 °С), Na-соль со смесью PBr_3 и PBr_5 – в *бис*-(3-нитрофенил)дисульфид. Н. легко восстанавливается под действием разл. агентов. Так, действие Fe в H_2SO_4, гидразина в водно-спиртовой щелочи и каталитич. гидрирование в присут. Pd или Ni приводит к 3-аминобензолсульфокислоте (метаниловой к-те); восстановление Al в разб. H_2SO_4 при 100 °С – к 5-амино-2-гидроксибензолсульфокислоте. Сероводородом в р-ре NaHS или Zn в р-ре щелочи Н. восстанавливается сначала до азобензол-3,3′-дисульфокислоты (ф-ла II), а затем до гидразобензол-3,3′-дисульфокислоты (III); последняя под действием конц. HCl при 20 °С перегруппировывается в бензидин-2,2′-дисульфокислоту (IV):



II

III IV

Н. – окислитель; окислит.-восстановит. потенциал в воде при 24 °С составляет: 0,06 В (pH 0,76); 0,03 В (pH 3,76); −0,06 В (pH 6,77); −0,18 В (pH 9,6); −0,31 В (pH 11,8).

Получают Н. в виде Na-соли (лудигола) сульфированием нитробензола 25%-ным олеумом при 70 °С с послед. высаливанием. Нитробензол-3-сульфохлорид синтезируют хлорированием нитробензола хлорсульфоновой к-той.

Н. – полупродукт в произ-ве метаниловой к-ты, бензидин-2,2′-дисульфокислоты, нек-рых лек. препаратов; окислитель в произ-ве красителей, фотографии. Т. самовоспл. лудигола 380 °С; ПДК 109 г/м³. Сульфохлорид Н. применяют в произ-ве 3-аминобензолсульфамида.

Лит. см. при ст. *Бензолсульфокислоты.*

Н. Б. Карпова.

НИТРОВА́НИЕ, введение нитрогруппы $-NO_2$ в молекулы орг. соединений. Может проходить по электроф., нуклеоф. и радикальному механизмам; активные частицы в этих р-циях – соотв. катион нитрония NO_2^+, нитрит-ион NO_2^- и радикал $NO_2^{\cdot}$. Н. может осуществляться по атомам С, N, O замещением атома водорода (прямое Н.) или др. функц. групп (заместительное Н.) либо в результате присоединения группы NO_2 по кратной связи.

Электрофильное Н. Среди электроф. нитрующих агентов доминирующее положение занимает HNO_3. Безводная и конц. HNO_3 способны к самопротонированию: $2HNO_3 \rightleftarrows [H_2NO_3]^+ + NO_3^- \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$. Присутствие воды снижает концентрацию NO_2^+ и в 93–95%-ной HNO_3 спектрофотометрически он уже не обнаруживается. Для увеличения нитрующей активности HNO_3 используют ее смеси с H_2SO_4 или олеумом, к-рые генерируют NO_2^+, связывая воду:

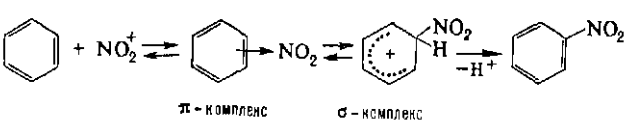
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

В безводной H_2SO_4 при содержании HNO_3 меньше 10% равновесие полностью сдвинуто вправо. Применяют также комбинации HNO_3, разл. оксидов азота и орг. нитратов с к-тами Льюиса ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 и др.); сильным нитрующим действием обладает смесь HNO_3 с $(CH_3CO)_2O$ благодаря образованию ацетилнитрата и N_2O_5 (последний при содержании в смеси более 90% HNO_3 полностью диссоциирует на NO_2^+ и NO_3^-); перспективны также смеси HNO_3 с безводным SO_3 или N_2O_5. Вместо HNO_3 можно применять ее соли, однако в пром-сти такой метод не используют из-за осложнения процесса регенерации отработанных к-т. В случае слабой взаимной р-римости нитрующего агента и субстрата, а также для уменьшения побочных процессов Н. проводят в орг. р-рителях, напр. нитрометане, сульфолане, уксусной к-те; полярные р-рители способствуют диссоциации $[H_2NO_3]^+$ и тем самым увеличивают концентрацию NO_2^+.

В лаб. практике широко используют апротонные нитрующие агенты (нитраты, соли нитрония, полинитросоед. и др.), активность к-рых в р-циях электрофильного Н. увеличивается в ряду: $AlkONO_2 < (CH_3)_2C(CN)ONO_2 < RC(NO_2)_3 \approx RN(NO_2)_2 < NO_2F < CH_3COONO_2 < N_2O_5 < NO_2^+X^-$.

Субстратами для электрофильного Н. служат ароматич. и гетероциклич. соед., олефины, относительно сильные СН-кислоты, амины, спирты.

Н. ароматич. соед. протекает по схеме:

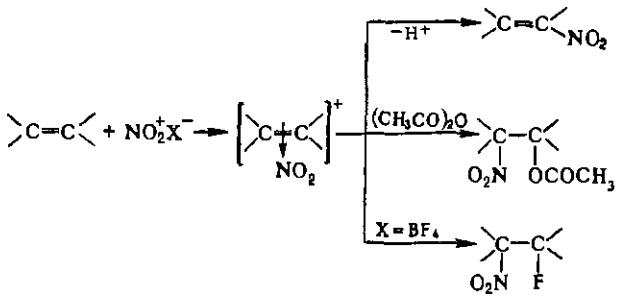


π-комплекс σ-комплекс

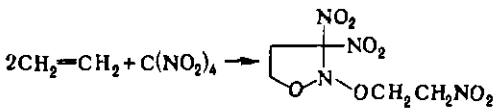
Возможно также образование σ-комплекса, в к-ром группа NO_2 связана с атомом углерода кольца, несущим заместитель (ипсо-атака). Соед. с электронодонорными заместителями более реакционноспособны и нитруются в *орто-* и *пара*-положения, а с электроноакцепторными – в *мета*-положение. В пром-сти для Н. ароматич. соед. применяют в осн. смесь HNO_3 и H_2SO_4 (выход нитропродуктов ~90–95%). Основная побочная р-ция – окисление, приводящее, как правило, к деструкции ароматич. кольца. В зависимости от реакц. способности субстрата условия Н. варьируют в широ-

ких пределах – от водной HNO_3 при 0 °С (обязательно присутствие оксидов азота) до дымящей HNO_3 в олеуме при повыш. т-рах. При низких т-рах с высокой скоростью протекает Н. ароматич. соед. солями нитрония; при этом часто лимитирующая стадия – скорость растворения соли нитрония. Используют также заместительное Н. – замещение сульфо-, диазо- и др. функц. групп. Этим приемом пользуются, в частности, в случаях, когда невозможно прямое Н.

Н. олефинов апротонными нитрующими агентами в зависимости от условий и строения реагентов может идти по разным направлениям, включая отщепление H^+, присоединение элементов р-рителя и противоиона, полимеризацию и др., напр.:

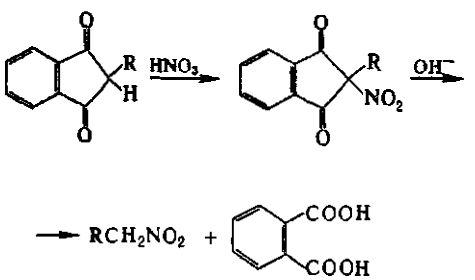


При Н. олефинов тетранитрометаном в зависимости от строения олефина образуются либо алифатич. полинитросоед., либо производные изоксазолидина, напр.:

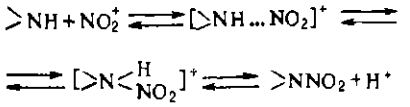


Нек-рые СН-кислоты при Н. образуют анионы соответствующих нитросоед.; напр., при действии на флуорен этилнитрата в присут. C_2H_5OK образуется К-соль 9-нитрофлуорена, примером Н. карбанионов может служить также превращ. солей моно- и динитросоед. соотв. в геминальные ди- и тринитропроизводные при действии FNO_2.

Соед. с активир. метиленовой группой можно нитровать и в кислых условиях; напр., при обработке диэтилмалоната HNO_3 образуется нитродиэтилмалонат, Н. в аналогичных условиях 1,3-индандиона с послед. щелочным гидролизом образующегося α-нитрокетона – удобный метод синтеза первичных нитроалканов:



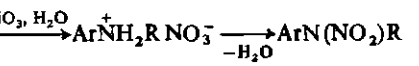
Электрофильное Н. аминов в отличие от Н. по атому С – обратимый процесс и протекает по схеме:



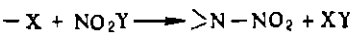
Лимитирующая стадия р-ции – перегруппировка комплекса амина с NO_2^+ в протонир. нитрамин.

В пром-сти Н. аминов проводят кислыми нитрующими агентами (конц. HNO_3 или ее смесями с H_2SO_4, уксусной к-той или ангидридом). Слабоосновные амины и амиды нитруются с высокими выходами. Высокоосновные амины (первичные и вторичные), протонир. форма к-рых не реагирует с NO_2^+, превращают либо в амиды, к-рые нитруют и затем снимают защитную ацильную группу щелочным гидролизом, либо в N-хлорамины; в последнем случае Н. проводят в присут. катализаторов (HCl, $ZnCl_2$).

Н. третичных аминов конц. HNO_3 или ее смесью с уксусным ангидридом сопровождается разрывом связи С—N (такой тип Н. наз. нитролизом). Эту р-цию широко используют в пром-сти ВВ, напр. для получения *гексогена* и *октогена* из уротропина. Жирно-ароматич. амины типа ArNHR часто нитруются в ядро, что происходит в результате непосредственного Н. по атому С или перегруппировки N-нитропроизводного; при этом группа NO_2 вступает в *орто*-положение к аминной функции. В ряде случаев Н. по атому N проводят через стадию образования соли. Для этого амин обрабатывают разб. HNO_3 и на образовавшийся нитрат действуют конц. HNO_3 или уксусным ангидридом:



В лаб. условиях заместительное Н. ацетамидов, сульфамидов, уретанов, имидов или их солей проводят в апротонной среде апротонными нитрующими агентами, напр. солями нитрония:



X = SO_2R, COAlk, OCOAlk, $Si(Alk)_3$; Y = F, NO_3, BF_4 и др.

Из первичных аминов можно синтезировать N,N-динитроамины, к-рые, в свою очередь, являются нитрующими агентами.

Спирты нитруют любыми нитрующими агентами, содержащими NO_2^+ (в кислых средах р-ция обратима), напр.: $RCH_2OH + NO_2^+X^- \rightleftarrows RCH_2ONO_2 + HX$.

Нуклеофильное Н. осуществляют солями HNO_2:

$$RX + M^+NO_2^- \rightarrow RNO_2 + MX$$

В р-цию вступают алкилгалогениды, в осн. бромиды и иодиды (см. *Мейера реакция*), α-галогенкарбоновые к-ты и их эфиры, алкилсульфаты. В качестве нитрующих агентов используют нитриты щелочных металлов в апротонных диполярных р-рителях или проводят Н. в присут. краун-эфиров. Побочные продукты р-ции – орг. нитриты, что связано с двойственной реакц. способностью NO_2^-. Р-цию используют для получения алифатич. нитросоединений.

Радикальное Н. характерно в осн. для парафинов и олефинов. Источником $NO_2^{\cdot}$ служат HNO_3 и оксиды азота. Н. парафинов проводят разб. HNO_3 под давлением при повыш. т-ре (*Коновалова реакция*). Р-ция Н. протекает по схеме:

$$RH + NO_2^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HNO_2$$

$$R^{\cdot} + NO_2^{\cdot} \rightarrow RNO_2$$

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow 2NO_2^{\cdot} + H_2O$$

Наряду с Н. идет также процесс окисления, связанный с взаимод. $NO_2^{\cdot}$ с орг. радикалом по атому кислорода. Наиб. легко протекает Н. по третичным атомам углерода, трудно – по первичным. В пром-сти нитропарафины получают жидкофазным и парофазным Н. смеси парафинов. Жидкофазное Н. проводят HNO_3 при норм. или повыш. давлении и т-ре выше 180 °С, или оксидами азота при давлении 2–4,5 МПа, 150–220 °С, время контакта ~15 с. В этих условиях линейные углеводороды нитруются быстрее, чем их

разветвленные изомеры. Парофазное Н. (метод Хесса) осуществляют HNO_3 при давлении 0,7–1,0 МПа, 400–500 °С, время контакта ~1 с. Побочные процессы – деструкция углеводородной цепи и окисление. Эти методы используют также для Н. алифатич. боковых цепей жирно-ароматич. соед. (р-цию проводят в присут. катализаторов – O_2, O_3, галогенов и др.).

Н. непредельных соед. HNO_3 приводит к формальному замещению атома водорода у sp^2-гибридизованного атома углерода на группу NO_2. Условия Н. зависят от строения непредельных соединений. Обычно применяют 70–80%-ную HNO_3 или разб. HNO_3 в присут. оксидов азота.

Для Н. алкенов, циклоалкенов, диалкил- и диарилацетиленов можно использовать N_2O_4, последний присоединяется по двойной связи, образуя вицинальные динитросоед., β-нитронитриты и β-нитронитраты, к-рые обычно легко отщепляют HNO_2 или HNO_3, давая непредельное нитросоединение. Р-ция с ацетиленами приводит к смеси вицинальных *цис-* и *транс*-динитросоед. наряду с продуктами окисления и деструкции.

По анион-радикальному механизму проходит Н. тетранитрометаном солей мононитросоед. в *гем*-динитроалканы, а также синтез последних из α-галогеннитроалканов при действии нитритов в щелочной среде (р-ция Тер Меера):

$$RR'C{=}NO_2^-M^+ \xrightarrow{C(NO_2)_4} RR'C(NO_2)_2 \xrightarrow{NO_2^-,\ OH^-} RR'CHalNO_2$$

Р-ция Н. известна в орг. химии с 1834 (синтез нитробензола Н. бензола азотной к-той, Э. Мичерлих). С сер. 19 в. она используется в пром-сти в связи с открытием Н. Н. Зининым восстановления нитробензола в анилин (см. *Зинина реакция*). Н. – наиб. удобный метод образования связей C—N и N—N в молекулах орг. соед., широко используется в орг. синтезе. По р-ции Н. в мире производится ~1 млн. т разл. нитропродуктов (гл. обр. в ряду ароматич. соед.).

Лит. см. при ст. *Нитросоединения.* *В. А. Тартаковский.*

НИТРОГЕНА́ЗА, см. *Азотфиксация.*

НИТРОГЛИЦЕРИ́Н (глицеринтринитрат, тринитрин) $O_2NOCH(CH_2ONO_2)_2$, мол. м. 227,14; бесцв. маслянистая жидкость, склонная к переохлаждению; т. кип. 125 °С/2 мм рт. ст., d_{15}^{20} 1,5951, d_4^{10} 1,735; n_D^{20} 1,4732; $\Delta H^0_{обр}$ 367 кДж/моль; μ $12{,}72 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, ε 19,25; ур-ние температурной зависимости давления пара p (мм рт. ст.) $= 2{,}4 \cdot 10^{11} \exp(-8400/RT)$. Кристаллический Н. существует в двух модификациях – стабильной ромбич. (т. пл. 13,5 °С) и метастабильной триклинной (т. пл. 2,8 °С).

Н. хорошо раств. в ацетоне, диэтиловом эфире, метаноле, этилацетате, уксусной к-те, бензоле, нитробензоле и жидких нитроэфирах, ограниченно – в др. спиртах, плохо – в CCl_4, бензине, глицерине, воде (при 20 °С – 0,13%, 50 °С – 0,2%, 80 °С – 0,35%). Хорошо пластифицирует нек-рые сорта нитроцеллюлозы.

По хим. св-вам Н. – типичный представитель *нитратов органических*. Реагирует с протонными и апротонными к-тами и основаниями; склонен к окислит.-восстановит. р-циям и гомолитич. распаду с отщеплением NO_2, к-рый может сопровождаться сильным самоускорением. Медленно гидролизуется в воде, быстрей – в к-тах; легко омыляется щелочами. Характерная р-ция на Н. – пурпурно-красное окрашивание при действии анилина и H_2SO_4; при добавлении H_2O появляется зеленое окрашивание.

Н. – мощное бризантное ВВ. Опасен в обращении; обладает высокой чувствительностью к удару и трению, ограниченно стоек химически и термически (т. всп. 200 °С), его горение способно легко переходить во взрыв. Скорость детонации 7650 м/с; может детонировать с малой скоростью (1500–2000 м/с). Критич. диаметр детонации в стеклянной оболочке 2,1 мм. Теплота взрыва 6300 кДж/моль; объем газообразных продуктов взрыва 713 л/кг. Жидкий Н. горит стационарно и турбулентно. Скорость горения в стационарном режиме при давлении 0,1 МПа 1,4 мм/с; критич. диаметр 0,5 мм. Турбулизация пов-сти горящей жидкости приводит к существованию области давления (и диаметров заряда), в к-рой Н. не горит. При увеличении диаметра заряда и давления Н. начинает гореть в турбулентном режиме с гораздо большими скоростями.

Получают Н. этерификацией глицерина смесью H_2SO_4 и HNO_3 состава 1:1. Совр. пром. процессы его произ-ва непрерывны и высокопроизводительны. Нитрование ведут в инжекторе, сепарацию продукта от отработанной к-ты и его послед. промывку – в центрифуге. Такое проведение процесса наименее опасно из-за малой загруженности аппаратуры. Простота процесса позволяет осуществить надежный дистанц. контроль и автоматич. управление. Н. обычно не хранят, а сразу перерабатывают в изделия.

Н. – компонент взрывчатых составов и порохов, сосудорасширяющее лек. ср-во. В больших дозах ядовит; всасывается через кожу, вызывает головную боль; ПДК 2 мг/м^3.

Впервые синтезирован А. Собреро в 1846; техн. использование предложено А. Нобелем, организовавшим его пром. произ-во в 60–70-х гг. 19 в.

Лит.: Андреев К. К., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, 2 изд., М., 1966; Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных и взрывчатых веществ, 3 изд., Л., 1981. *Б. А. Лурье.*

НИТРОЗАМИ́НЫ (N-нитрозоамины), соед. общей ф-лы RR'NNO (R, R' = Alk, Ar). Первичные Н. (R = H) существуют лишь при т-ре ниже 0 °С. Известны также N-нитрозоамиды общей ф-лы RN(X)NO (X = $CONH_2$, CO_2Alk и др.).

Н. – жидкости или твердые в-ва желтого цвета (см. табл.), раств. в воде и мн. орг. р-рителях, при обычной т-ре устойчивы лишь огранич. время. Атомы в молекуле Н. расположены в одной плоскости. В N-нитрозодиметиламине длина связей N—N 0,134 нм, N—O 0,124 нм, угол NNO 119°. Большой барьер вращения вокруг связи N—N ($\Delta G^{\neq}$ 75–160 кДж/моль) позволяет разделять *E*- и *Z*-изомеры. В ИК спектрах Н. присутствуют две характеристич. полосы при 1430–1530 (N=O) и ок. 1000 см$^{-1}$ (N—N). В УФ спектре $\lambda_{макс}$ 360 нм ($\varepsilon \approx 100$) и 230–255 нм ($\varepsilon \approx 5000$), отвечающие $n \to \pi^*$ и $\pi \to \pi^*$-переходам соответственно. В спектрах ПМР сигнал α-H-атома *цис*-изомера сдвинут в более сильное поле по сравнению с соответствующим сигналом *транс*-изомера на 0,2–0,6 м. д. В спектрах ЯМР на ядрах N хим. сдвиг δ_N ок. 200 м. д. (N=O) и −150 м. д. (аминогруппа).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ N-НИТРОЗАМИНОВ И N-НИТРОЗОАМИДОВ

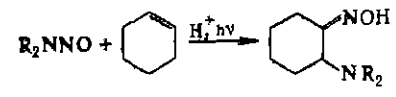
Соединение	Т.пл., °С	Т.кип., °С/мм рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Диметил-N-нитрозоамин $(CH_3)_2NNO$	–	152–153/760	1,0049	1,4373
Дипропил-N-нитрозоамин $(C_3H_7)_2NNO$	–	93,5/18	0,9163	1,4446
Дифенил-N-нитрозоамин $(C_6H_5)_2NNO$	67	Разлагается	–	–
N-Метил-N-нитрозомочевина $CH_3N(NO)CONH_2$	123–124	То же	–	–
N-метил-N-нитрозоэтилуретан $CH_3N(NO)COOC_2H_5$	–	65–65,5/13	1,1224	1,4363

Мн. восстановители (H_2/Pt или H_2/Pd, $LiAlH_4$ и др.) превращают Н. в несимметричные гидразины, в более жестких условиях (под действием H_2 над Ni-Ренея или амальгамы Na) происходит разрыв связи N—N и образуются вторичные амины. Дитионит Na дезоксигенирует Н., образуя диалкиламинонитрены R_2N—N (см. *Нитрены*); HNO_3 или CF_3CO_3H окисляют их в соответствующие N-нитрамины. Под действием ангидридов орг. к-т или HCl Н. соотв. ацилируются или хлорируются с разрывом связи N—N. Сильные алкилирующие агенты взаимод. с Н. по атому кислорода группы NO, напр.:

$$R_2NNO + [R'_3O]^+ BF_4^- \rightarrow [R_2N{=}NOR']^+ BF_4^-$$

При парофазном фотолизе Н. разрывается связь N—N,

при этом генерируется радикал $R_2\dot{N}$; в жидкой фазе в присут. к-т Н. фотолитически присоединяются к алкенам, напр.:



Ароматические Н. в присут. к-т претерпевают внутримол. перегруппировку с образованием *п*-нитрозоариламинов. N-Нитрозоамиды под действием NH_3 или оснований дают диазосоед., напр.:

$$CH_3N(NO)CONH_2 \xrightarrow{KOH} CH_2N_2$$

Общий метод синтеза Н.–нитрозирование вторичных аминов или амидов с помощью $NaNO_2$ (в слабокислой среде), N_2O_3, N_2O_4, NO_2BF_4, N-нитрозо-3-карбазола и др. агентов. Н. получают также р-цией вторичных аминов с $NaNO_2$ и CH_2O или хлоралем, напр.:

$$R_2NH + CH_2O \xrightarrow[-NaOH]{NaNO_2} [R_2N{=}CH_2]^+ NO_2^- \rightarrow$$

$$\rightarrow R_2NNO + CH_2O$$

Иногда используют р-цию R_2NCOCl с $AgNO_2$ или восстановление N-нитроаминов Al в щелочной среде.

Н. используют для извлечения вторичных аминов из смесей, в синтезе лек. препаратов и орг. красителей, в лаб. практике для получения диазоалканов.

Н.–высокотоксичные соед., они поражают печень, вызывают кровоизлияния, конвульсии, кому. Большинство Н.–сильные канцерогены, нек-рые из них оказывают действие уже при одноразовой экспозиции. Н.–сильные мутагены, легко метаболизируются, в организме действуют гл. обр. как алкилирующие агенты, N-нитрозо-N-метилмочевина обладает противоопухолевой активностью.

Лит.: Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., т. 1, М., 1972, с. 100–19; т. 2, М., 1973, с. 156–210; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 449–59; Костюковский Я. Л., Маламед Д. Б., «Успехи химии», 1988, т. 57, в. 4, с. 625–55. *С. Л. Иоффе.*

НИТРОЗИЛА СОЕДИНЕ́НИЯ, неорг. соед., содержащие группу —NO или ион NO^+, называемый нитрозилом или нитрозонием. Переход от молекулы NO (потенциал ионизации 9,27 эВ) к иону NO^+ сопровождается упрочнением и укорочением связи N—O; энергия диссоциации связи увеличивается от 627 до 1047 кДж/моль, длина связи сокращается от 0,11507 до 0,1063 нм. В ковалентных Н. с. NOX, где X = F, Cl, Br, положит. заряд на атоме N значительно ниже единицы, а длина связи N—O имеет промежут. значение между длинами связей в NO^+ и NO. Так, в NOF длина связи N—O 0,1136 нм, в NOCl–0,1143 нм и в NOBr–0,1146 нм, угол NOX меняется от 110 °C в NOF до 114,5 °в NOBr.

Нитрозилфторид NOF–бесцв. газ; т. пл. –132,5 °C, т. кип. –59,9 °C; плотн. 1,326 г/см³ (–59,9 °C); C_p^0 41,5 Дж/(моль·К); $\Delta H_{об}^0$ –65,0 кДж/моль; с безводным HF образует ряд соед. $NOF \cdot nHF$, где n = 3,4,6 и 7, имеющих строение гидрофторидов NOH_nF_{n+1}; для NOH_3F_4 т. кип. 94 °C, т. пл.–1 °C; активный фторирующий агент (напр., в технологии ядерного горючего), в смеси с жидким HF–перспективный р-ритель для металлов и их оксидов.

Нитрозилхлорид NOCl–красный газ; т. пл. –61 °C, т. кип. –5,7 °C; C_p^0 44,6 Дж/(моль·К); $\Delta H_{об}^0$ 52,7 кДж/моль; применяют при *нитрозировании* алканов, напр., циклогексана в произ-ве капролактама. Нитрозилбромид NOBr неустойчив, уже при комнатной т-ре находится в равновесии с продуктами распада: $NOBr \rightleftarrows NO + 0{,}5Br_2$.

Все нитрозилгалогениды в воде, особенно в щелочной среде, полностью гидролизуются до NO_2^- и X^-; раств. в неводных средах–$CHCl_3$, HF, CH_3CN и т. п. Получают нитрозилгалогениды действием галогенидов металлов на оксиды азота или на HNO_3, а также р-цией солей нитрозила с галогенидами щелочных металлов.

При взаимод. NOF с акцепторами фторид-иона (к-тами Льюиса), такими как BF_3, AsF_5, SbF_5 и др., образуются соли нитрозония NO^+: $NOBF_4$, $NOAsF_6$, $NOSbF_6$, $NOPtF_6$, $NOAuF_6$ и др.; соотв. с NOCl синтезированы $NOBCl_4$, $NOAlCl_4$, $NOFeCl_4$ и др. Нитрозильные соли кислородных к-т получают р-цией NOCl или N_2O_4 с к-тами. Так выделены $NOHSO_4$, $NOHSeO_4$, $NOClO_4$, $NOSO_3Cl$, $(NO)_2Se_2O_7$ и др. Соли нитрозония–гигроскопичные кристаллич. ионные соединения. Их используют как окислители для перевода металла в комплексах в более высокую степень окисления, для растворения металлов в неводных средах, напр.:

$$M + 2NOBF_4 \xrightarrow{CH_3CN} [M(CH_3CN)_n](BF_4)_2 + 2NO$$

M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd и др.; для введения нитрозогруппы в орг. молекулы.

Известно большое число комплексов переходных металлов, содержащих группу NO в качестве лиганда: $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, $[Ir(NO)_2(PPh_3)_2]^+$ и т. п.; в них группа NO несет отрицат. заряд. *В. Я. Росоловский.*

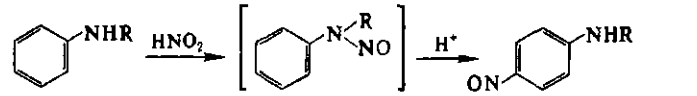
НИТРОЗИ́РОВАНИЕ, введение нитрозогруппы —NO в молекулы орг. соединений. Н. может проходить по электроф. и радикальному механизмам; активные частицы в этих р-циях–соотв. катион нитрозония NO^+ и радикал NO·. Н. может осуществляться по атомам C, N, O замещением атома водорода (прямое Н.) или др. функц. групп либо в результате присоединения группы NO по кратной связи.

Осн. электроф. нитрозирующие агенты–азотистая к-та HNO_2; нитрозилсерная к-та $ONOSO_3H$, нитрозилгалогениды (напр., NOCl), оксиды азота N_2O_4, N_2O_3, NO, алкил- или ацилнитриты, 3-нитро-N-нитрозокарбазол, соли нитрозония (гл. обр. $NOBF_4$). Нек-рые переносчики катиона нитрозония переходят друг в друга, напр.:

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

Чаще всего электрофильное Н. протекает как прямое Н. sp^3-гибридизованного атома C, имеющего подвижный атом H [напр., во фрагментах CH_2CO, $CH(NO_2)$, $CH(CO)_2$, циклопентадиене и т. п.], атома N в первичных и вторичных аминах, амидах, гидразинах, гетероциклич. соед., атома O в спиртах, к-тах, фенолах.

Третичные ароматич. амины нитрозируются в *пара-* и реже в *орто*-положения, вторичные–в *пара*-положение, при этом сначала происходит N-нитрозирование, затем перегруппировка под действием к-т (*Фишера–Хеппа перегруппировка*):

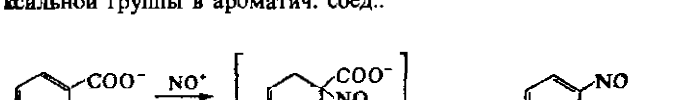


По аналогичной схеме может происходить Н. первичных ароматич. аминов (HNO_2, кислый катализ) и фенолов (иногда при основном катализе). Известны др. примеры миграции группы NO от атома N к атому C:

$$PhN(NO)N{=}CHPh \xrightarrow{RO^-} PhN{=}NCH(NO)Ph$$

$$RN(NO)CH_2CN \xrightarrow{OH^-} RNHCH(NO)CN$$

Н. путем замещения к.-л. функц. группы при атоме C наблюдается редко; наиб. распространено замещение карбоксильной группы в ароматич. соед.:



Подобное замещение в алифатич. ряду, видимо, проходит с промежуточным О-нитрозированием:

$$CF_3COOAg \xrightarrow{NOCl} [CF_3COONO] \xrightarrow[-CO_2]{} CF_3NO$$

$$2R_2CHC(O)OOH \xrightarrow[-2HCl]{NOCl} 2[R_2CHC(O)ONO] \xrightarrow[-CO_2,\ O_2]{} \rightarrow 2R_2CHNO$$

Электроф. присоединение нитрозилгалогенидов, N_2O_4, нитрозилсерной к-ты и HNO_2 по связи C=C – распространенный метод синтеза замещенных С-нитрозопроизводных, напр.:

$$>C=C< + NOCl \longrightarrow >C(Cl)C(NO)<$$

При Н. соед. с кратной связью может происходить присоединение нитрозирующего агента в положение 1,4; иногда *вместе с* NO^+ *присоединяется «внешний» нуклеофил*, напр.:

$$CH_2=C(R)-C(R)=CH_2 + ONOSO_3H \longrightarrow ONCH_2C(R)=C(R)CH_2OSO_3H$$

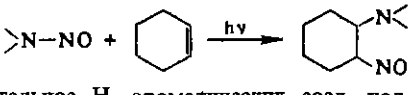
$$RCH=CHCH_3 \xrightarrow[Cl_3CCOOH]{изо\text{-}C_4H_9ONO} RCH(OCOCl_3)CH(CH_3)NO$$

Оксимы присоединяют NOCl по связи C=N:

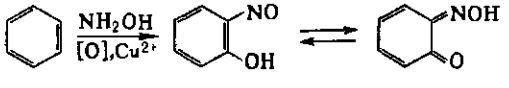
$$>C=NOH \xrightarrow{NOCl} [>C(Cl)N(OH)NO] \xrightarrow[-HNO]{} >C(Cl)NO$$

Для Н. по радикальному механизму обычно применяют оксиды азота (NO, N_2O_3, N_2O_4), NOCl, алкилнитриты, реже – др. реагенты, напр. N-нитрозамины. Р-цию проводят при облучении или повыш. т-ре, либо инициируют радикальными агентами; субстратами служат соед. со связями C—H, C—Hal, возможно также присоединение оксидов азота и NOCl по связям C=C. К радикальным р-циям относится пиролиз алкил- или ацилнитритов, протекающий как внутримолекулярное Н. (*Бартона реакция*).

Известно фотохимическое Н. олефинов N-нитрозаминами:



Окислительное Н. ароматических соед. под действием гидроксиламина в присут. окислителей и солей тяжелых металлов приводит к *о*-нитрозофенолам (р-ция Баудиша):



Н. широко используют в препаративных синтезах, напр. для трансформации $>CH_2 \rightarrow >CO$, $>C=NOH \rightarrow >CHNO_2$ и др.; N-нитрозирование – первая стадия диазотирования, а также превращ. монозамещенных гидразинов в амины или азиды. Н. используют в синтезах красителей, лек. ср-в, мономеров для каучуков.

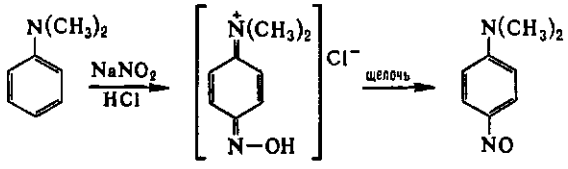
Лит.: Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973, с. 270–73, 313–15, 513–27. См. также лит. при ст. *Нитрозосоединения*.

С. Л. Иоффе.

***п*-НИТРОЗОДИМЕТИЛАНИЛИ́Н** (1-диметиламино-4-нитрозобензол, 4-нитрозо-N,N-диметиланилин) $ONC_6H_4N(CH_3)_2$, мол. м. 150,18; зеленые кристаллы, т. пл. 92,5–93,5 °С; d_{20}^{20} 1,145; μ $23,91 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; C_p 1,375 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{сгор}$ – 4699,1 кДж/моль; K_b $1,95 \cdot 10^{-10}$; хорошо раств. в орг. р-рителях с образованием р-ров желтого цвета и разбавленных минер. к-тах, не раств. в воде; в сухом виде может самовоспламеняться. Молекула Н. практически плоская; $z = 4$, пространств. группа $P1$.

По хим. св-вам Н. – типичный представитель ароматич. С-нитрозосоединений (см. *Нитрозосоединения*).

Получают Н. нитрозированием N,N-диметиланилина нитритом Na в р-ре HCl. Продукт р-ции выделяется в виде гидрохлорида Н. интенсивно желтого цвета, имеющего хиноидное строение, из к-рого при действии щелочи м.б. выделено своб. основание:

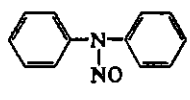


Н. – промежут. продукт при получении хининиминовых (напр., пафтоловый синий), оксазиновых, диазиновых и др. красителей, нек-рые из к-рых используют в лазерной технике и произ-ве копировальных материалов. В лаб. практике из Н. получают азо- и азоксисоединения или основания Шиффа при конденсации его с соед., содержащими аминогруппу или активную метиленовую группу. Н. обладает аллергенными и канцерогенными св-вами, вызывает дерматит.

Лит.: Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 164; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984, с. 259–79.

В. И. Рыбачев.

НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИ́НЫ. Различают N- и С-Н. N-Нитрозодифениламин (ф-ла I), мол.м. 198,14, кристаллы от желтого до коричневого цвета моноклинной сингонии ($a = 1,708$ нм, $b = 0,8867$ нм, $c = 2,867$ нм, β 90,97°, пространств. группа $C2/m$); т. пл. 68 °С; μ $10,37 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{сгор}$ – 6388 кДж/моль. В УФ спектре максимум поглощения при 295 нм; в ИК спектре характеристич. полоса 1340 $см^{-1}$ (ν_{NO}). При нагр. раств. в воде, этаноле, бензоле; р-римость в 100 г CCl_4 при 20 °С 34,1 г.



I

Соед. I типичный представитель N-нитрозосоединений (см. *Нитрозамины*). При нитровании превращ. в смесь 2- и 4-нитро-N-нитрозодифениламинов, восстановление его приводит к смеси дифениламина и N,N-дифенилгидразина. При обработке соляной к-той I претерпевает *Фишера – Хеппа перегруппировку* с образованием 4-нитрозодифениламина. Получают соед. I нитрозированием дифениламина нитритом Na в смеси этанола с HCl при сильном охлаждении.

4-Нитрозодифениламин $ONC_6H_4NHC_6H_5$, сине-зеленые кристаллы, т.пл. 145,6–146,6 °С, $\lambda_{макс}$ 421 нм. Раств. в этаноле, уксусной к-те, не раств. в воде. По хим. св-вам – типичный представитель ароматич. С-нитрозосоединений (см. *Нитрозосоединения*). Гидрирование 4-нитрозодифениламина приводит к соответствующему аминодифениламину. Получают 4-нитрозодифениламин нитрозированием дифенила с послед. перегруппировкой образующегося соед. I (без его выделения).

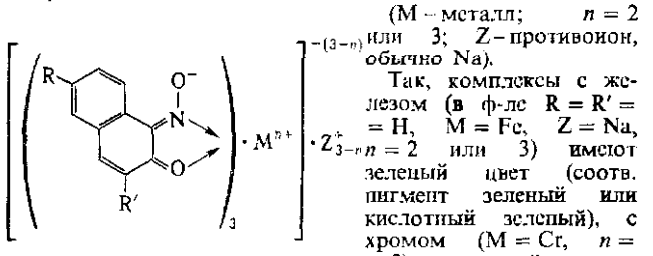
С-Н. – промежут. продукты в синтезе основных и катионных красителей феноксазинового ряда; 4-нитрозодифениламин применяют также в качестве реактива при колориметрич. определении Pd. N-Н. – источники получения С-Н. и аминодифениламинов; их, как правило, не выделяют из реакц. смесей, а сразу же подвергают дальнейшей переработке; обладают канцерогенными св-вами.

Лит.: Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 164.

В. И. Рыбачев.

НИТРОЗОКРАСИ́ТЕЛИ, производные ароматич. соед., содержащих нитрозогруппы и сопряженные с ними гидроксигруппы (преим. *о*-нитрозофенолов и *о*-нитрозонафтолов). Сами *о*-гидроксинитрозосоед. в качестве красителей не применяют, т. к. они образуют окраски недостаточно устойчи-

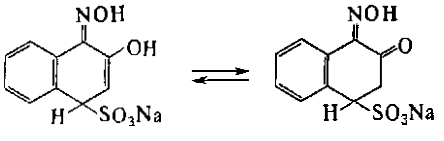
вые и малоинтересные по цвету и оттенку. Однако с катионами нек-рых металлов (напр., Fe, Cr, Co, Ni, Zn) эти соед. образуют интенсивно окрашенные внутрикомплексные соед., обладающие высокой светостойкостью, к-рые и применяют как Н. Комплексы имеют состав 1 : 3, т. е. один атом металла на три молекулы орг. соед., в качестве к-рого применяют 1-нитрозо-2-нафтол и нек-рые его производные, напр.:



(M – металл; $n = 2$ или 3; Z – противоион, обычно Na).

Так, комплексы с железом (в ф-ле R = R′ = H, M = Fe, Z = Na, $n = 2$ или 3) имеют зеленый цвет (соотв. пигмент зеленый или кислотный зеленый), с хромом (M = Cr, $n = 3$) – оливковый, с кобальтом (M = Co, $n = 3$) – красно-коричневый, с никелем (M = Ni, Z = Na, $n = 2$) и цинком (M = Zn, Z = Na, $n = 2$) – желтый разных оттенков. Наиб. практич. значение имеют комплексы с Fe^{2+} (Z = Na): пигмент зеленый, к-рый применяют в лакокрасочной и полиграфич. пром-сти, в произ-ве цветных карандашей, для крашения резин, пластмасс, обоев; кислотный зеленый 4Ж (R = SO_3Na, R′ = H), используемый для крашения шерсти и шелка; нитрозол А (R = H, R′ = C_6H_5NHCO), пригодный для крашения белого портландцемента в яркий зеленый цвет, устойчивый к действию света и воды. Водные р-ры кислотного зеленого 4Ж даже при разведении 1 : 300 000 настолько интенсивно поглощают световые лучи красной видимой и ближней ИК частей спектра, преобразуя их в теплоту, что заметно ускоряется испарение воды под действием солнечных лучей. Благодаря этому св-ву краситель используют для извлечения солей из воды морей и соленых озер.

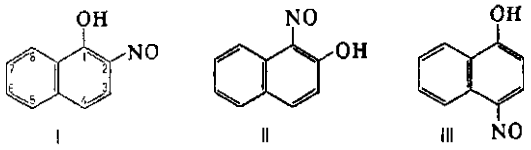
1-Нитрозо-2-нафтол при взаимод. с $NaHSO_3$ в слабокислой среде при ~ 20 °С превращ. в р-римое в воде бисульфитное производное, к-рое существует в двух таутомерных формах:



Бисульфитное производное при действии разб. р-ров щелочи легко распадается с образованием исходного Н., что используется в их произ-ве и применении. Это производное под назв. протравной зеленый Бс ранее применяли для крашения хл.-бум. тканей; впоследствии стали использовать только в произ-ве пигмента зеленого посредством обработки смеси р-ров бисульфитного соед. и $FeSO_4$ смесью р-ров NaOH и соды.

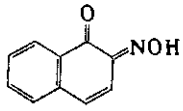
Лит. см. при ст. *Нитрокрасители.* *Б. И. Степанов.*

НИТРОЗОНАФТО́ЛЫ (гидроксинитрозонафталины), соед. общей ф-лы $C_{10}H_{8-(n+m)}(OH)_n(NO)_m$. Практич. значение имеют соед. с $n = m = 1$, мол.м. 173,14 – 2-питрозо-1-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол и 4-нитрозо-1-нафтол (ф-лы I–III соотв.)



I II III

Существуют, как правило, в виде смеси двух таутомеров – нитрозоформы и хиноноксимной формы (напр., ф-лы IV); для соед. III преобладает первая форма, а для соед. I и II – последняя. Кристаллы желтого цвета (см. табл.); хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, р-рах щелочей, не раств. в воде.



IV

Обладают св-вами *нафтолов* и ароматич. *нитрозосоединений*. Окисление Н. разб. HNO_3, $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде или $FeCl_3$ приводит к образованию соответствующих нитронафтолов, окисление конц. HNO_3 – к образованию также и динитропроизводных. Так, при обработке конц. HNO_3 соед. I превращ. в 2,4-динитро-1-нафтол, соед. II – в 1,6-динитро-2-нафтол. Восстановление Н. оловом в HCl или

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРОЗОНАФТОЛОВ

Соединение	Т. пл., °С	μ, Кл·м	$\Delta H^0_{сгор.}$, кДж/моль	$\lambda_{макс.}$, нм (этанол)
2-Нитрозо-1-нафтол (β-нитрозо-α-нафтол)	165–167 (с разл.)	$14{,}53 \cdot 10^{-30}$	–4891	379
1-Нитрозо-2-нафтол (α-нитрозо-β-нафтол)	109,5	$14{,}64 \cdot 10^{-30}$	–4885	371
4-Нитрозо-1-нафтол	197 (с разл.)	–	–4873	345

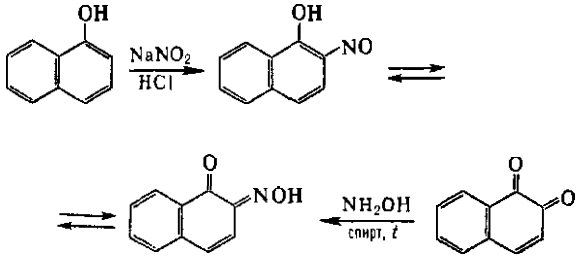
фенилгидразином приводит к соответствующим аминонафтолам; восстановление гидросульфитами щелочных металлов в кислой среде – к *аминонафтолсульфокислотам*. Так, из соед. II получают 1-амино-2-гидроксинафталин-4-сульфокислоту, а из соед. I – 2-амино-1-гидроксинафталин-4-сульфокислоту. При действии Cl_2 на соед. II сначала происходит замещение атома водорода в положении 3 с образованием 1-нитрозо-3-хлор-2-гидроксинафталина, а затем присоединение молекулы Cl_2 с образованием 1-нитрозо-2-гидрокси-3,3,4-трихлор-3,4-дигидронафталина.

Как производные нафтохинона Н. реагируют с гидроксиламином с образованием нафтохинондиоксимов, с бисульфитами щелочных металлов – с образованием бисульфитных производных, напр. соед. ф-лы V, используемого для крашения хлопка по железной протраве под назв. протравной зеленый Бс.

При нагр. Na-соли соед. II выше 250 °С происходит расщепление цикла, содержащего заместители, и образуется Na-соль 2-цианокоричной к-ты. Сама к-та м.б. получена при действии на соед. II сульфурилхлорида или бензолсульфохлорида.

V

Н. получают гл. обр. нитрозированием соответствующих нафтолов нитритом Na в кислой среде при пониж. т-ре; соед. I и III м.б. также получены взаимод. гидроксиламина с 1,2- и 1,4-нафтохинонами соотв., напр.:



При первом способе получения р-цию проводят в суспензии нафтола, получаемой подкислением нафтолята Na в присут. диспергатора. При нитрозировании 1-нафтола кроме соед. I в качестве побочного продукта образуется соед. III. Нитрозирование применяют также при получении нитрозопро-

изводных из соответствующих гидроксинафталинсульфокислот.

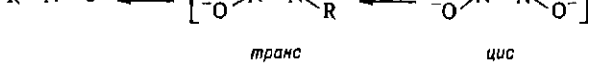
Для обнаружения нитрозогруппы используют р-цию Либермана (см. *Нитрозосоединения*), для определения – восстановление Н. избытком Sn в HCl с измерением выделяющегося кол-ва H_2. Благодаря высокой окислит. способности Н. для их количеств. анализа м.б. использован также и иодометрич. метод.

Н. – промежут. продукты при синтезе пигментов. Их применение основано на способности к комплексообразованию с солями переходных металлов; обычно цвет комплекса зависит от природы центр. атома, напр.: комплекс с Fe имеет зеленый цвет, с Cr – оливковый, с Co – красно-коричневый, с Ni и Zn – желтый. Наиб. значение имеют комплексные соед. Н. с Fe (см. *Нитрозокрасители*).

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, с. 164–66; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 165–66; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984, с. 156–61; Химия нитро- и нитрозогрупп, под ред. Г. Фойера, пер. с англ., т. 1, М., 1972, с. 204, 208.

В. И. Рыбинов.

НИТРОЗОСОЕДИНЕ́НИЯ (С-нитрозосоединения), содержат в молекуле одну или неск. нитрозогрупп —N=O, связанных с атомами углерода. Известны также N- и O-нитрозосоединения (см. *Нитрозамины* и *Нитриты органические*). Обычно Н. существуют в виде равновесной смеси мономера и димера (для последнего характерна геом. изомерия):



транс *цис*

Назв. мономерных Н. производят прибавлением префикса «нитрозо» к назв. соединения-основы.

В индивидуальном состоянии большинство Н. находятся в виде димеров, однако введение электроноакцепторных заместителей в орг. остаток приводит к преобладанию мономеров (напр., трихлор- и трифторнитрозометаны). В димерных Н. *транс*-изомеры стабильнее *цис*-изомеров. В р-рах или при нагр. димерные Н. диссоциируют, по крайней мере частично. Вицинальные ароматические Н. или непредельные димерные Н. димеризуются специфически, давая *фуроксаны*, а перфторалкильные Н. при облучении димеризуются в соответствующие О-нитрозогидроксиламины, напр.:

$$2CF_3NO \overset{h\nu}{\rightleftarrows} (CF_3)_2N-O-N=O$$

Нитрозогруппа в мономерных и димерных Н. – плоская, напр. для нитрозометана длины связей 0,149 нм (C—N) и 0,122 нм (N—O), угол CNO 112,6°.

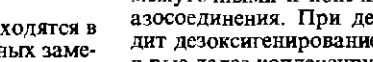
Физические свойства. Мономерные Н. – газы или жидкости голубого или зеленого цвета, хорошо раств. во мн. орг. р-рителях, димерные Н. – бесцв. кристаллы, раств., как правило, в полярных р-рителях. Св-ва нек-рых Н. приведены в таблице.

В ИК спектрах Н. присутствуют интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям группы NO: для мономерных алифатических и ароматических Н. при 1540–1620 или 1500–1512 $см^{-1}$ соотв.; для *транс*-димеров алифатических и ароматических Н. при 1176–1290 и 1253–1299 $см^{-1}$; у *цис*-димеров эти полосы смещены в область больших частот и проявляются в виде дублетов при 1323–1344 и 1330–1420 $см^{-1}$ (алифатические Н.) и 1389 и 1409 $см^{-1}$ (ароматические Н.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

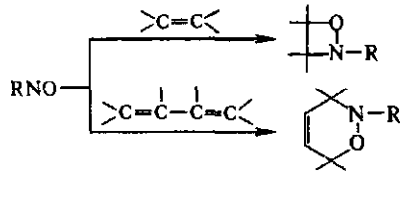
Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.
Нитрозометан, димер $(CH_3NO)_2$		
цис-изомер	97,5	–
транс-изомер	122	–
2-Метил-2-нитрозопропан, димер $[(CH_3)_3CNO]_2$	76–76,5	
2-Нитрозо-2-нитропропан, димер $[(CH_3)_2C(NO_2)NO]_2$	76	–
Нитрозобензол, димер $(C_6H_5NO)_2$	72,5	–
2-Бром-2-нитрозопропан $(CH_3)_2C(NO)Br$	–	29/74
Нитрозотрифторметан CF_3NO	–	–86,6/760
Нитрозотрихлорметан CCl_3NO	–	5/70

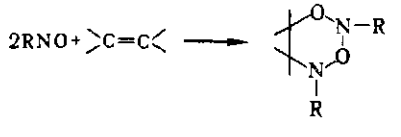
Физические свойства. Особенность алифатических Н., содержащих α-Н-атом, – их необратимая изомеризация в оксимы:



Р-ция катализируется основаниями, водой и полярными р-рителями. Окислители (O_3, H_2O_2, орг. перкислоты, O_2 воздуха и др.) окисляют Н. в соответствующие нитросоединения. Восстановление Н. в зависимости от восстановителя приводит к гидроксиламинам [$NaBH_4$, арсенат (III) и т. п.] или к аминам (металл в к-те, H_2 над Ni-Ренея и др.), причем процесс осложняется конденсацией Н. с промежуточными и конечными продуктами соотв. в азокси- и азосоединения. При действии производных P(III) происходит дезоксигенирование Н. с образованием нитренов R—N, к-рые далее конденсируются с исходным Н. или вступают во взаимод. с р-рителем.

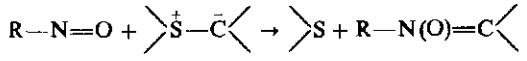
Н. взаимод. с N,N-дигалогенаминами в присут. солей Cu^+ с образованием азоксисоед. RN(O)=NR'. Для Н. характерны р-ции по кратным связям. Так, с олефинами возможны три типа превращений: а) 1,2-присоединение с образованием оксазетидинов; б) 1,4-присоединение (диеновый синтез) с образованием дигидрооксазинов; в) конденсация двух молекул Н. с одной молекулой олефина, приводящая к дигидро-1,3-диокса-2,4-диазинам:

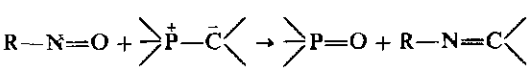




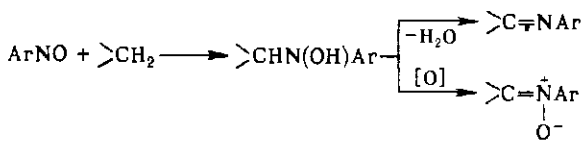
Направление р-ции зависит от природы Н. и олефина.

С илидами серы Н. взаимод. по схеме переилидирования, давая нитроны, а с илидами фосфора – по типу р-ции Виттига, образуя азометины:



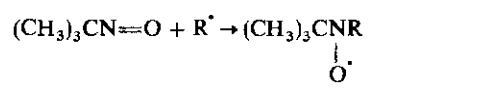


Ароматические Н. реагируют с соед. с активной метиленовой группой в присут. основных катализаторов, образуя N-ариламины или нитроны:



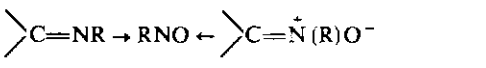
Н. присоединяют HN_3 по связи N=O и нек-рые др. к-ты, а также реактивы Гриньяра.

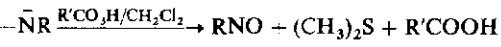
Третичные и ароматические Н. с активными радикалами $R^{\cdot}$ образуют стабильные нитроксильные радикалы, напр.:



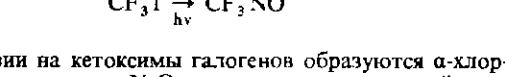
Это св-во позволяет использовать Н. в *спиновых ловушек методе*.

Получение. Общий способ получения Н.–окисление первичных аминов к-той Каро (выход Н. 30–70%) или гидроксиламинов орг. перкислотами, Hal_2, HgO и др. Можно использовать окисление орг. перкислотами азометинов, нитронов (окислителем м. б. также O_3) и диметилсульфидиминов (в неполярном р-рителе), напр.:

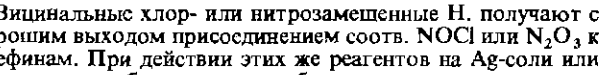




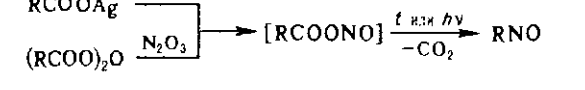
Н. получают также введением нитрозогруппы в молекулу орг. соед. путем замещения атома водорода (*нитрозирование*). Для синтеза функционально замещенных алифатических Н. используют нитрозирование соед., содержащих активирующие группы [COR, NO_2, CN, C(R)=NH] у нитрозируемого атома углерода; нитрозирующие агенты – N_2O_3 или $NaNO_2/H_2SO_4$. Нитрозирование этими же реагентами вторичных нитросоед. – общий способ получения псевдонитролов $RR'C(NO)NO_2$. Для получения алифатических Н. можно использовать радикальное нитрозирование углеводородов, а также действие NO на алкилиодиды (в синтезе перфторалкилнитрозосоед.), напр.:



При действии на кетоксимы галогенов образуются α-хлорнитрозосоед., в присут. N_2O_4 – псевдонитролы, при действии тетраацетата Pb – α-ацетоксинитрозосоед., напр.:

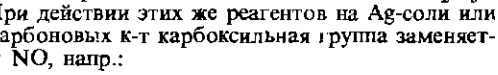


Вицинальные хлор- или нитрозамещенные Н. получают с хорошим выходом присоединением соотв. NOCl или N_2O_3 к олефинам. При действии этих же реагентов на Ag-соли или ангидриды карбоновых к-т карбоксильная группа заменяется на группу NO, напр.:

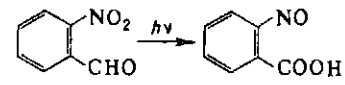


Однако этот метод синтеза Н. менее распространен.

Нек-рые Н. можно получить действием NOCl на ртутьорг. производные, напр.:



Специфич. методы синтеза ароматических Н. – нитрозирование ароматич. аминов или фенолов действием $NaNO_2/H_2SO_4$ с образованием соотв. *пара-* и *орто*-замещенных продуктов. Для получения ароматических Н. иногда используют внутримол. диспропорционирование, напр.:



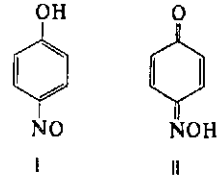
Анализ и применение. Для обнаружения Н. используют их взаимод. с фенолом (резорцином) и конц. H_2SO_4, приводящее к появлению темно-красного окрашивания, переходящего в темно-голубое после добавления водного р-ра NaOH (р-ция Либермана), или появление интенсивного голубого окрашивания при обработке Н. смесью H_2SO_4 с дифениламином. Количественно Н. определяют волюмометрически по выделению азота после обработки Н. фенилгидразином.

Н. применяют как полупродукты в синтезе гетероцикличн. соед., аминокислот и др. Нитрозофенолы используют для получения красителей и лек. препаратов, фторсодержащие и нек-рые др. Н. – в синтезе эластомеров (см. *Фторкаучуки*) и для отверждения полимерных композиций, напр. в произ-ве термостойких каучуков.

Нек-рые Н. обладают мутагенной и канцерогенной активностью, а также вызывают кожные заболевания.

Лит.: Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., т. 1, М., 1972, с. 100–19, 158–224; т. 2, М., 1973, с. 176–220; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 372–99; Беляев Е. Ю., Гидаспов Б. В., Ароматические нитрозосоединения, Л., 1989. *С. Л. Иоффе.*

НИТРОЗОФЕНО́ЛЫ (гидроксинитрозобензолы), соед. общей ф-лы $C_6H_{6-(n+m)}(OH)_n(NO)_m$. Практич. значение имеет 4-Н. (ф-ла I; мол. м. 123,10) – бесцветные кристаллы, т. пл. 133 °С (с разл.); pK_a 8,04; ΔH^0_{crop} –2990 кДж/моль; хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, хуже – в воде. Существует, как правило, в виде смеси двух таутомеров – нитрозоформы и хиноноксимной формы (ф-ла II).



I II

Обладает св-вами *фенолов* и ароматич. нитрозосоединений. При окислении конц. HNO_3 или $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде группа NO превращ. в группу NO_2, при восстановлении NaHS – в группу NH_2. При взаимод. с HCl или Br_2 в эфирном р-ре в щелочной среде образует соответствующий 2,6-дигалоген-4-нитрозофенол. Реагирует с гидроксиламином с образованием *п*-бензохинондиоксима.

Получают 4-Н. обычно нитрозированием фенола нитритом Na в кислой среде при пониж. т-ре или взаимод. гидроксиламина с *п*-бензохиноном.

Для обнаружения используют р-цию Либермана (см. *Нитрозосоединения*); количественно определяют по объему выделившегося N_2 при взаимод. с фенилгидразином в CH_3COOH. Вызывает дерматиты.

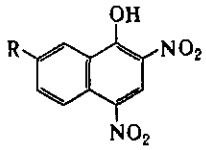
4-Н. – промежут. продукт в синтезе красителей, гл. обр. ряда феноксазина.

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, с. 164–66; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 165–66. *В. И. Рыбинов.*

НИТРОКРАСИ́ТЕЛИ, ароматич. соед., содержащие нитрогруппы и сопряженные с ними гидрокси- или аминогруппы. В зависимости от характера электронодонорных заместителей различают гидроксинитрокрасители и аминонитрокрасители.

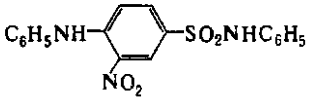
Гидроксинитросоед. – кислотные красители, напр. 2,4,6-тринитрофенол (никриновая к-та), желтый Марциуса (2,4-

динитро-1-нафтол; ф-ла I, R = H), нафтоловый желтый (I, R = SO_3H). Они отличаются ярким, чистым желтым цветом, однако вследствие малой устойчивости окрасок к свету утратили свое практич. значение как красители.



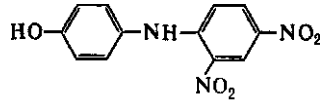
I

Для аминонитрокрасителей характерны менее яркие окраски, превосходящие, однако, по светостойкости окраски гидроксинитрокрасителей. Почти все аминонитрокрасители – производные дифениламина; применяют их в качестве *дисперсных красителей*, а при наличии в молекуле сульфо- или карбоксигрупп – в качестве кислотных. Получают взаимод. ароматич. аминов с ароматич. ди- или тринитрохлор- либо нитрохлорсульфопроизводными; напр., краситель для полиэфирных волокон дисперсный желтый ПЭ (II) получают из анилина и 3-нитро-4-хлорбензолсульфохлорида.

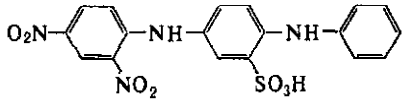


II

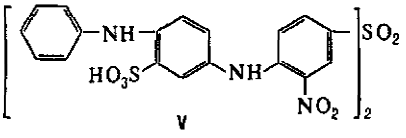
Увеличение числа нитрогрупп мало влияет на цвет Н., но заметно повышает интенсивность окраски, поэтому мн. аминонитрокрасители содержат в молекуле две и более нитрогруппы. Таковы дисперсный желтый прочный 2К (III), синтезируемый из *п*-аминофенола и 2,4-динитрохлорбензола; желтый кислотный краситель (IV) для шерсти, шелка, синтетич. полиамидных волокон и кожи, получаемый из 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты и



III



IV



V

2,4-динитрохлорбензола; коричневый кислотный краситель (V), синтезируемый из 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты и 3,3′-динитро-4,4′-дихлордифенилсульфона.

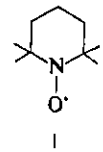
Лит. Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. I, Л., 1956, Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, Л., 1980, Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984

Б. И. Степанов

НИТРОКСИ́ЛЬНЫЕ РАДИКА́ЛЫ (аминилоксидные, иминоксильные, аминоксильные, азотокисные радикалы), содержат нитроксильную группу >N—O· Наиб. изучены органические Н.р. общей ф-лы RR′NO·, где R, R′ – орг. остаток. Известны также неорганические Н.р., напр. соль Фреми $(NaOSO_2)_2NO$·. В зависимости от числа нитроксильных групп различают моно-, би-, ..., полирадикалы.

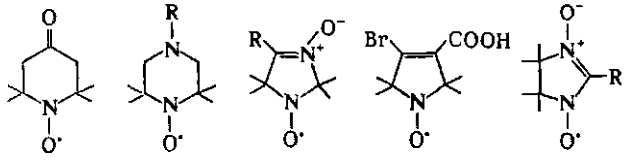
Называют Н.р., добавляя к систематич. назв. соед. окончание «оксил». Напр., соед. ф-лы I (везде черточками обозначены группы CH_3) – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. Используют также др. способ наименования – добавляют окончание «нитроксил» к назв. заместителей R и R′, напр. (*трет*-$C_4H_9)_2NO$· – ди-*трет*-бутилнитроксил, $(C_6H_5)_2NO$· – дифенилнитроксил.

Нитроксильная группа содержит трехэлектронную связь N—O; ее строение м.б. изображено резонансными ф-лами: >N̈—O ↔ >N—Ö. Неспаренный электрон находится на разрыхляющей π*-орбитали, образованной из $2p_z$-орбиталей атомов N и O. Гибридизация связей атома N близка к sp^2. В ди-*трет*-алкилнитроксилах неспаренный электрон почти полностью локализован на группе N—O, причем спиновые плотности ρ на атомах N и O приблизительно равны. Замена алкильного заместителя на ароматический значительно понижает ρ_N, в то время как ρ_O изменяется мало. Длина связи N—O в Н.р. 0,123–0,13 нм.

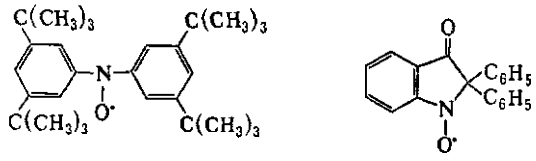


I

Большое кол-во Н.р. выделено в индивидуальном состоянии. Для них характерно наличие стерич. затруднений вблизи радикального центра – гл. обр. третичных атомов С, обрамляющих нитроксильную группу. Стабильные Н.р. – полярные (для соед. I μ $10{,}6\cdot10^{-30}$ Кл·м) окрашенные твердые в-ва или жидкости, лишь *бис*-(трифторметил)нитроксил $(CF_3)_2NO$· – газ при нормальных условиях. Примеры стабильных Н.р. – соед. I–VIII.



II III IV V VI



VII VIII

Нек-рые Н.р. (напр., соль Фреми) в твердом состоянии – диамагн. димеры.

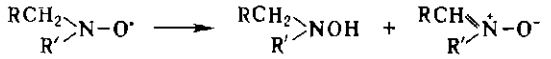
В ИК спектрах нитроксилов колебания группы NO проявляются в области 1340–1370 $см^{-1}$. Для масс-спектров, как правило, характерно наличие интенсивного пика мол. иона M^+. Интенсивность пиков ионов $[M+1]^+$ превышает интенсивность пика изотопного иона. В спектрах ЭПР Н.р. проявляется триплетное расщепление, обусловленное сверхтонким взаимод. (СТВ) неспаренного электрона с ядром атома ^{14}N. Константа СТВ a_N зависит от строения радикала и характеризуется след. значениями (мТ):

Диалкилнитроксилы (в т. ч. циклические)	1,4–1,7
Алкиларилнитроксилы	1,1–1,4
Диарилнитроксилы	0,9–1,1
Ацил(*трет*-бутил)нитроксилы	0,65–1,1
Нитронилнитроксилы (ф-ла VI)	0,7–0,75*
Алкоксиалкилнитроксилы	2,4–2,8
Алкоксиарилнитроксилы	1,3–1,5

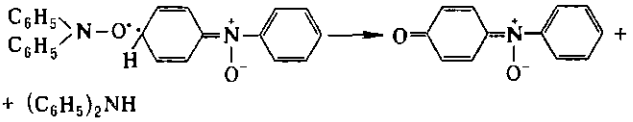
* Квинтетное расщепление.

g-Фактор большинства Н.р. составляет 2,005–2,006.

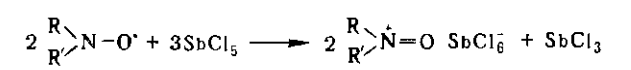
Стабильность Н.р. определяется степенью делокализации неспаренного электрона по связям заместителей и стерич. затруднениями вблизи атомов с высокой спиновой плотностью. Мн. ди-*трет*-алкилнитроксилы хранятся годами без разложения. Диалкилнитроксилы, имеющие α-Н-атомы, быстро диспропорционируют:



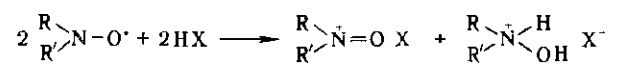
Разложение диарил- и алкиларилнитроксилов обычно включает стадию бимол. атаки нитроксильной группой по *орто*- или *пара*-положению, напр.:



Потенциал окисления стабильных Н.р. довольно высок; они окисляются в оксоаммониевые соли только такими сильными окислителями, как Cl_2, $SbCl_5$, $SnCl_4$, напр.:

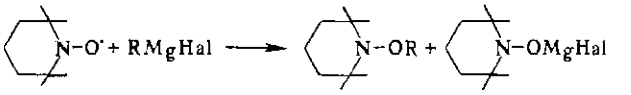


Н.р. – очень слабые основания, напр.: для соед. I pK_a −5,5. В кислых средах они находятся в равновесии с катион-радикалами $RR'\overset{+}{N}{}^{\cdot}OH$ и продуктами их одноэлектронного диспропорционирования:



К-ты Льюиса, напр. $AlCl_3$, образуют с Н.р. парамагн. комплексы донорно-акцепторного типа.

Восстановление Н.р. приводит к зависимости от природы восстановителя к соответствующим гидроксиламинам $RR'NOH$ или аминам $RR'NH$. Щелочные металлы реагируют с Н.р. лишь при повыш. т-ре. Взаимод. с металлоорг. соед. протекает легко, напр.:

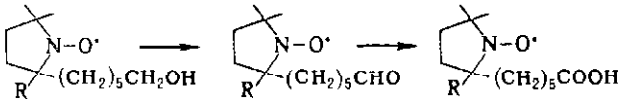


При повыш. т-ре Н.р. реагируют с углеводородами по схеме:

$$RH + R'_2NO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + R'_2NOH; \quad R'_2NO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R'_2NOR$$

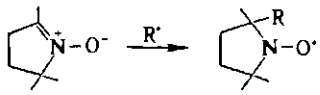
На способности стабильных Н.р. взаимодействовать с активными алкильными (но не пероксильными) радикалами основано их ингибирующее действие на цепные радикальные процессы.

На примере стабильных Н.р. были обнаружены т.наз. р-ции без затрагивания своб. валентности, напр.:



С помощью подобных р-ций было синтезировано большое число Н.р. На их использовании основан метод спиновых меток (см. *Спинового зонда метод*).

Др. важные методы получения Н.р. включают окисление (окислители PbO_2, Ag_2O, MnO_2 и др.) N,N-дизамещенных гидроксиламина; окисление вторичных и третичных аминов (чаще всего используют H_2O_2 в присут. вольфрамата Na); восстановление нитрозосоед., напр.: $(CH_3)_3CNO_2 \xrightarrow{Na} [(CH_3)_3C]_2NO^{\cdot}$; присоединение активных радикалов к нитрозосоед. и нитронам, напр.:



Последнюю р-цию применяют в *спиновых ловушек методе*.

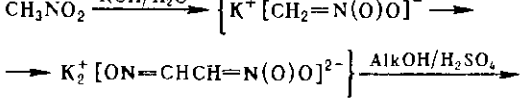
Н. р. используют в научных исследованиях для изучения механизмов хим. р-ций, как спиновые метки и зонды, парамагн. модели в биофизике и медицине, стабилизаторы полимеров и др.

Лит.: Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Стабильные радикалы, М., 1973; Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979; Нитроксильные радикалы. Синтез, химия, приложения, М., 1987; Имидазолиновые нитроксильные радикалы, Новосиб., 1988. *В. Д. Шолле.*

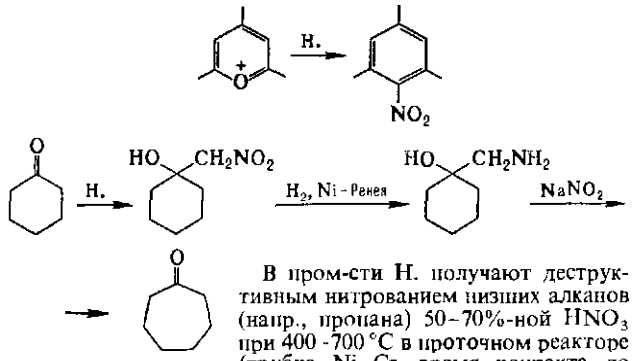
НИТРОЛА́КИ, см. *Эфироцеллюлозные лаки.*

НИТРОМЕТА́Н CH_3NO_2, мол.м. 61,042; бесцв. жидкость с запахом горького миндаля; т. пл. −28,55 °С; т. кип. 100,8 °С; d_4^{20} 1,1371; n_D^{20} 1,3817; μ 11,67·10⁻³⁰ Кл·м; η 0,646 мПа·с (20 °С); γ 37,48 мН/м; $\Delta H^0_{пл}$ 9,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 38,28 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −113,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −708,4 кДж/моль; ε 35,87 (30 °С); pK_a 10,2. Р-римость Н. в воде 9,5 мл в 100 мл, воды в Н. 2,2 мл в 100 мл, образует азеотропную смесь с водой (76,4% по массе Н., т. кип. 83,6 °С); хорошо раств. в орг. р-рителях (кроме алифатич. углеводородов).

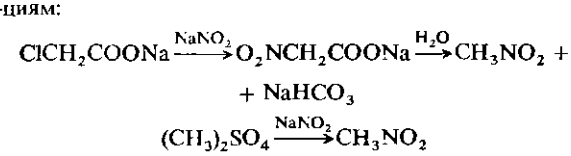
По хим. св-вам Н.–типичный представитель алифатич. *нитросоединений*. Специфич. св-ва Н. связаны с наличием трех реакционноспособных связей С—Н, а также с нестабильностью метаннитронатов – производных *аци*-формы. На этом основано применение Н. в синтезе нитроапетатов:



При взаимодействии Н. с пиридиевыми солями образуются ароматич. нитросоед.; с помощью Н. происходит расширение цикла в циклоалканонах, напр.:



В пром-сти Н. получают деструктивным нитрованием низших алканов (напр., пропана) 50–70%-ной HNO_3 при 400–700 °С в проточном реакторе (трубка Ni–Cr, время контакта до 2 с). Из реакц. смеси фракционированием выделяют Н. (~ 10%) и нитропарафины C_2–C_3; исходный пропан возвращают в реактор. В лаборатории Н. получают по р-циям:



Н.–р-ритель для эфироцеллюлозных лаков и смол, экстрагент ароматич. углеводородов из их смесей с парафинами, добавка к дизельным топливам, однокомпонентное ракетное топливо. В лаборатории Н. используют как р-ритель и полупродукт в синтезе разл. мононитро-, полинитросоед., а также соед. с др. функц. группами.

Для Н. т. воспл. 42–43 °С, т. самовоспл. 440 °С, ниж. КПВ 7,3%. При нагр. св. 100 °С под давлением, особенно в присут. окислителей, Н. взрывоопасен.

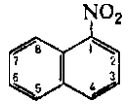
Н.–сильный яд для центр. нервной системы. ПДК 30 мг/м^3.

Произ-во Н. в США ок. 10 тыс. т/год.

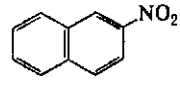
Лит.: Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А., Кнобель Ю. К., Термохимия нитросоединений, М., 1970, с. 29–32; Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, т. 2, М., 1970, с. 459–62; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 399–439. *С. Л. Иоффе.*

НИТРО́Н, см. *Полиакрилонитрильные волокна.*

НИТРОНАФТАЛИ́НЫ, соед. общей ф-лы $C_{10}H_{8-n}(NO_2)_n$. Практич. интерес представляют 1- и 2-Н., мол.м. 173,11 (ф-лы I и II соотв.).



I



II

1-Н.–светло-желтые кристаллы без запаха; существует в стабильной (т. пл. 57,8–61,5 °С) и метастабильной (т. пл. 53 °С) модификациях; т. кип. 304 °С (с возг.), плотн. 1,331 г/см^3, μ 12,25 · 10^{-30} Кл · м, $\Delta H^0_{сгор}$ –4985 кДж/моль; хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне и CS_2, не раств. в воде; с нафталином образует эвтектич. смесь, содержащую 26,5% нафталина, т. пл. смеси 36,7 °С. 2-Н.–бесцв. кристаллы, т.пл. 79 °С, т. кип. 312,5 °С, 165 °С/15 мм рт. ст., μ 14,54 × × 10^{-30} Кл · м; раств. в этаноле, диэтиловом эфире, не раств. в воде, перегоняется с водяным паром.

Р-ции электроф. замещения идут преим. по незамещенному ядру. Так, при нитровании 1-Н. образуется смесь 1,5- и 1,8-дипитронафталинов, при хлорировании – смесь 1-нитро-5-хлор- и 1-нитро-8-хлорнафталинов. Сульфирование 1-Н. приводит только к 1-нитронафталин-5-сульфокислоте. Нуклеоф. р-ции протекают преим. в положение 4. Так, под действием NaOH в метаноле 1-Н. превращ. в 4-метокси-1-нитронафталин, под действием NH_2OH в водном этаноле – в 4-нитро-1-нафтиламин. При обработке NaCN в этаноле наблюдается кине-замещение с образованием 2-нафтойной к-ты с небольшой примесью 1-амино-2-нафтойной к-ты. Восстановление 1-Н. в кислой среде приводит к α-нафтиламину, в щелочной – к образованию смеси азо-, азокси- и гидразонафталинов. Окисление хромовой к-той или $K_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH дает нитрофталевую к-ту, действие $KMnO_4$ в щелочной среде – фталоновую (2-формилбензойную) к-ту.

В пром-сти 1-Н. получают нитрованием тщательно измельченного (или предварительно расплавленного) нафталина смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 при 50–60 °С, время выдержки 1 ч; побочные продукты – 4–5% 2-Н. и ~3% динитронафталинов. 2-Н. получают дезаминированием 2-нитро-1-нафтиламина, а также взаимод. нитрата 2-нафтилдиазония с CuO.

1-Н.–исходный продукт в произ-ве красителей (напр., сернистого коричневого), нафтиламина, 1,8-нафтилендиамина, капрозолей, добавка к минер. маслам.

Оказывает раздражающее действие на кожу, поражает печень и почки; ПДК 1 мг/м^3.

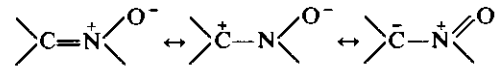
Лит. см. при ст. Нитросоединения. *В. И. Ерашко.*

НИТРО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, см. *Нитросоединения.*

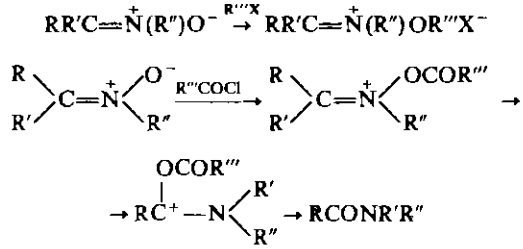
НИТРО́НЫ, N-оксиды азометинов, соед. общей ф-лы $RR'C{=}\overset{+}{N}(R'')O^-$. Различают альдонитроны (R–H, R′ и R″ – орг. радикалы) и кетонитроны (R, R′, R″ – орг. радикалы). По номенклатуре ИЮПАК Н. называют, добавляя слово «оксид» к назв. алкилиденамина, напр. $C_6H_5CH{=}\overset{+}{N}(CH_3)O^-$ – N-бензилиденметиламин-N-оксид. Н. изомерны *оксазиридинам* (изонитронам).

Н., как правило, кристаллич. в-ва. ИК спектр имеет характеристич. полосу при 1550–1620 см$^{-1}$ (C=N), в УФ спектрах несопряженных Н. $\lambda_{макс}$ 240 нм (lgε ~ 4), в спектре ПМР альдонитронов хим. сдвиг (δ) ~ 7 м.д. (α-H), в спектре ЯМР ^{13}C хим. сдвиг α-С-атома ~ 142 м.д.

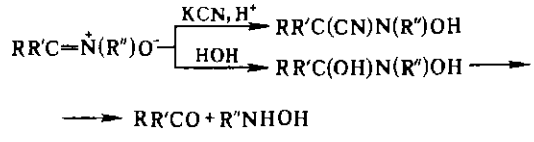
Электронное строение Н. может быть представлено резонансными структурами:



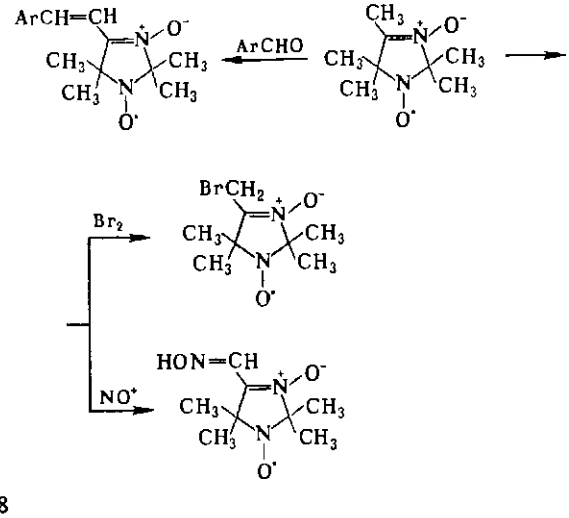
Н.–слабые основания, при действии к-т протонируются по атому О с образованием непрочных солей. Алкилирование и ацилирование также происходят по атому О; ацилирование обычно сопровождается перегруппировкой, приводящей к амидам:



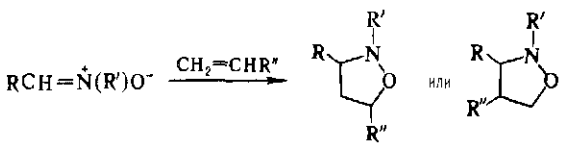
Н. вступают в р-ции 1,3-присоединения с нуклеофилами, образуя производные N,N-дизамещенных гидроксиламина; при гидролизе образуются карбонильные соед. и гидроксиламины:



Атомы водорода С-алкильных групп обладают кислыми св-вами: легко обмениваются на дейтерий, галоген, нитрозогруппу, вступают в конденсацию типа альдольной, напр.:



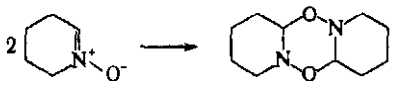
Н. легко вступают в р-ции диполярного [3 + 2]-циклоприсоединения с алкенами, диенами и др. Альдонитроны, особенно в случае *цис*-расположения атомов Н и О, более реакционноспособны, чем кетонитроны. Р-ции позволяют получать с высокими выходами разл. гетероциклич. соед., напр.:

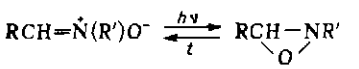


Под действием сильных оснований Н. претерпевают 1,3-прототропный сдвиг:

$$Ar(R)C{=}\overset{+}{N}(CH_2Ar)O^- \rightarrow Ar(R)CH\overset{+}{N}(=CHAr)O^-$$

Нек-рые Н. легко дают циклич. димеры; при УФ облучении изомеризуются в оксазиридины, при нагр. происходит обратная р-ция:





Н. устойчивы к действию большинства окислителей. Водный р-р периодата окисляет альдонитроны до N-гидроксиамидов. Восстановление Н. комплексными гидридами металлов приводит к N,N-дизамещенным гидроксиламина, а при каталитич. восстановлении образуются азометины и вторичные амины:

$$RCH{=}\overset{+}{N}(R')O^- \xrightarrow{IO_4^-} RCON(R')OH$$

$$RCH_2N(R')OH \xleftarrow{[H]} RCH{=}\overset{+}{N}(R')O^- \xrightarrow{H_2} RCH{=}NR' \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH_2NHR'$$

Н. реагируют со своб. радикалами с образованием нитроксильных радикалов, что используют в методе спиновых ловушек:

$$C_6H_5CH{=}\overset{+}{N}{-}C(CH_3)_3 + R^{\cdot} \rightarrow C_6H_5\underset{R}{C}H\underset{O^{\cdot}}{N}C(CH_3)_3$$
$$\quad\quad\quad

соотв. 1560–1548 и 1388–1376 $см^{-1}$, для вторичных 1553–1547 и 1364–1356 $см^{-1}$, для третичных 1544 1534 и 1354–1344 $см^{-1}$; для нитроолефинов $RCH{=}CHNO_2$ 1529–1511 и 1351–1337 $см^{-1}$; для динитроалканов $RCH(NO_2)_2$ 1585–1575 и 1400–1300 $см^{-1}$; для тринитроалканов $RC(NO_2)_3$ 1610–1590 и 1305–1295 $см^{-1}$; для ароматических Н. 1550–1520 и 1350–1330 $см^{-1}$ (электроноакцепторные заместители сдвигают высокочастотную полосу в область 1570–1540, а электронодонорные – в область 1510–1490 $см^{-1}$); для солей Н. 1610–1440 и 1285–1135 $см^{-1}$; нитроновые эфиры имеют интенсивную полосу при 1630–1570 $см^{-1}$, связь C—N – слабую полосу при 1100–800 $см^{-1}$.

В УФ спектрах алифатические Н. $\lambda_{макс}$ 200–210 нм (интенсивная полоса) и 270–280 нм (слабая полоса); для солей и эфиров нитроновых к-т соотв. 220–230 и 310–320 нм; для *гем*-динитросоед. 320–380 нм; для ароматических Н. 250–300 нм (интенсивность полосы резко снижается при нарушении копланарности).

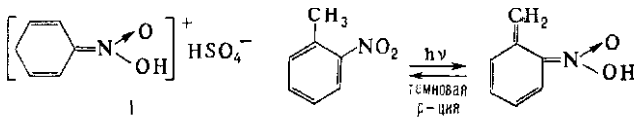
В спектре ПМР хим. сдвиги α-Н-атома в зависимости от строения 4–6 м.д. В спектре ЯМР ^{14}N и ^{15}N хим. сдвиг δ от −50 до +20 м.д.

В масс-спектрах алифатических Н. (за исключением CH_3NO_2) пик мол. иона отсутствует или очень невелик; осн. процесс фрагментации – отщепление NO_2 или двух атомов кислорода с образованием фрагмента, эквивалентного нитрилу. Для ароматических Н. характерно присутствие пика мол. иона; осн. пик в спектре соответствует иону, получаемому при отщеплении NO_2.

Химические свойства. Нитрогруппа – одна из наиб. сильных электроноакцепторных групп и способна эффективно делокализовать отрицат. заряд. В ароматич. соед. в результате индукционного и особенно мезомерного эффектов она влияет на распределение электронной плотности: ядро приобретает частичный положит. заряд, к-рый локализован гл. обр. в *орто*- и *пара*-положениях; константы Гаммета для группы NO_2 $\sigma_м$ 0,71, $\sigma_п$ 0,778, $\sigma_п^+$ 0,740, $\sigma_п^-$ 1,25. Т. обр., введение группы NO_2 резко увеличивает реакц. способность орг. соед. по отношению к нуклеоф. реагентам и затрудняет р-ции с электроф. реагентами. Это определяет широкое применение Н. в орг. синтезе: группу NO_2 вводят в нужное положение молекулы орг. соед., осуществляют разл. р-ции, связанные, как правило, с изменением углеродного скелета, и затем трансформируют в др. ф-цию или удаляют. В ароматич. ряду часто используют и более короткую схему: нитрование – трансформация группы NO_2.

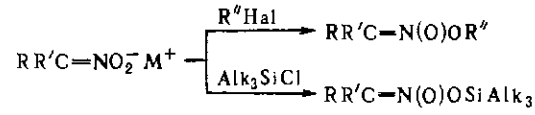
Мн. превращения алифатических Н. проходят с предварит. изомеризацией в нитроновые к-ты или образованием соответствующего аниона. В р-рах равновесие обычно практически полностью сдвинуто в сторону С-формы; при 20 °С доля *аци*-формы для нитрометана $1 \cdot 10^{-7}$, для нитропропана $3 \cdot 10^{-3}$. Нитроновые к-ты в своб. виде, как правило, неустойчивы; их получают осторожным подкислением солей Н. В отличие от Н. они проводят ток в р-рах и дают красное окрашивание с $FeCl_3$. *Аци*-Н. – более сильные СН-кислоты ($pK_a \sim 3–5$), чем соответствующие Н. ($pK_a \sim 8–10$); кислотность Н. повышается с введением электроноакцепторных заместителей в α-положение к группе NO_2.

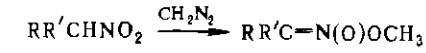
Образование нитроновых к-т в ряду ароматических Н. связано с изомеризацией бензольного кольца в хиноидную форму; напр., нитробензол образует с конц. H_2SO_4 окрашенный солеобразный продукт ф-лы I, *о*-нитротолуол проявляет фотохромизм в результате внутримол. переноса протона с образованием ярко-синего О-производного:



I

При действии оснований на первичные и вторичные Н. образуются соли Н.; амбидентные анионы солей в р-циях с электрофилами способны давать как О-, так и С-производные. Так, при алкилировании солей Н. алкилгалогенидами, триалкилхлорсилапами или $R_3O^+BF_4^-$ образуются продукты О-алкилирования. Последние м.б. получены также при действии диазометана либо N,O-*бис*-(триметилсилил)ацетамида на нитроалканы с $pK_a < 3$ или нитроновые к-ты, напр.:

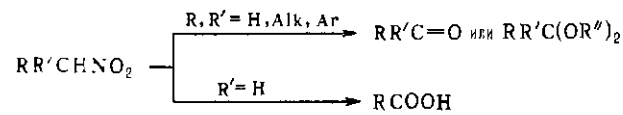




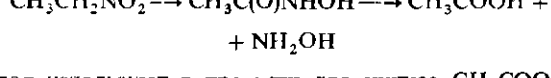
Ациклич. алкиловые эфиры нитроновых к-т термически нестабильны и распадаются по внутримол. механизму: $RR'C{=}N(O)OCHR''R''' \rightarrow RR'C{=}NOH + R''R'''CO$; эту р-цию можно использовать для получения карбонильных соединений. Более стабильны силиловые эфиры. Об образовании продуктов С-алкилирования см. ниже.

Для Н. характерны р-ции с разрывом связи C—N, по связям N=O, O=N → O, C=N → O и р-ции с сохранением группы NO_2.

Р-ции с разрывом связи C—N. Первичные и вторичные Н. при нагр. с минер. к-тами в присут. сниртового или водного р-ра щелочи образуют карбонильные соед. (см. *Нефа реакция*). Р-ция проходит через промежут. образование нитроновых к-т:



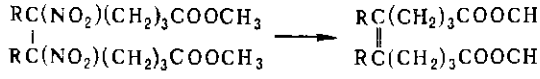
В качестве исходных соед. можно использовать силиловые нитроновые эфиры. Действие сильных к-т на алифатические Н. может приводить к гидроксамовым к-там, напр.:

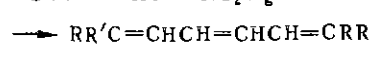


Метод используют в пром-сти для синтеза CH_3COOH и гидроксиламина из нитроэтана. Ароматические Н. инертны к действию сильных к-т.

При действии восстановителей (напр., $TiCl_3$ – H_2O, VCl_2 – H_2O – ДМФА) на Н. или окислителей ($KMnO_4$ – $MgSO_4$, O_3) на соли Н. образуются кетоны и альдегиды.

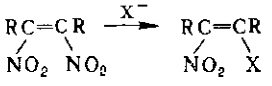
Алифатические Н., содержащие подвижный атом Н в β-положении к группе NO_2, при действии оснований легко элиминируют ее в виде HNO_2 с образованием олефинов. Аналогично протекает термич. разложение нитроалканов при т-рах выше 450°. Вицинальные динитросоед. при обработке амальгамой Са в гексаметаноле отщепляют обе группы NO_2. Ag-соли непредельных Н. при потере групп NO_2 способны димеризоваться:



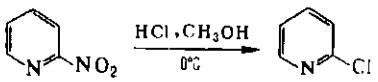


Нуклеоф. замещение группы NO_2 не характерно для нитроалканов, однако при действии тиолат-ионов на третичные нитроалканы в апротонных р-рителях группа NO_2 замещается на атом водорода. Р-ция протекает по анион-радикальному механизму. В алифатич. и гетероциклич. соед.

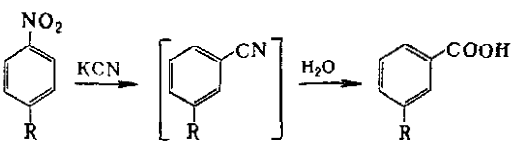
группа NO_2 при кратной связи относительно легко замещается на нуклеофил, напр.:



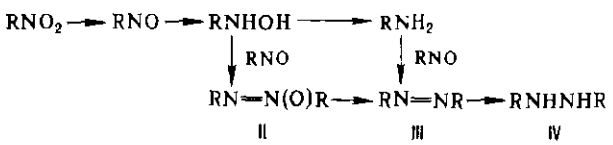
$X = OR, NHR, N_3, SR$



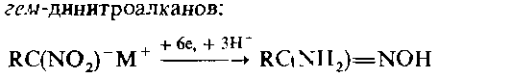
В ароматич. соед. нуклеоф. замещение группы NO_2 зависит от ее положения по отношению к др. заместителям: группа NO_2, находящаяся в *мета*-положении по отношению к электроноакцепторным заместителям и в *орто*- и *пара*-положениях к электронодонорным, обладает низкой реакц. способностью; реакц. способность группы NO_2, находящейся в *орто*- и *пара*-положениях к электроноакцепторным заместителям, заметно увеличивается. В нек-рых случаях заместитель вступает в *орто*-положение к уходящей группе NO_2 (напр., при нагр. ароматических Н. со спиртовым р-ром KCN, р-ция Рихтера):



Р-ции по связи N=O. Одна из важнейших р-ций – восстановление, приводящее в общем случае к набору продуктов:

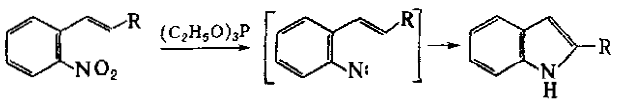


Азокси-(II), азо-(III) и гидразосоед. (IV) образуются в щелочной среде в результате конденсации промежуточно возникающих нитрозосоед. с аминами и гидроксиламинами. Проведение процесса в кислой среде исключает образование этих в-в. Нитрозосоед. восстанавливаются быстрее, чем соответствующие Н., и выделить их из реакц. смеси, как правило, не удается. Алифатические Н. восстанавливаются в азокси- или азосоединения при действии алкоголятов Na, ароматические – при действии $NaBH_4$, обработка последних $LiAlH_4$ приводит к азосоединениям. Электрохим. восстановление ароматических Н. при определенных условиях позволяет получить любое из представленных производных (за исключением нитрозосоед.); этим же методом удобно получать гидроксиламины из мононитроалканов и амидоксимы из солей *гем*-динитроалканов:

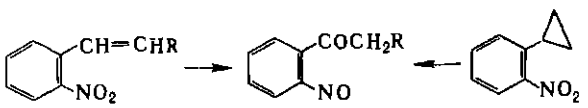


Известно много методов восстановления Н. до аминов. Широко используют железные опилки, Sn и Zn в присут. к-т; при каталитич. гидрировании в качестве катализаторов используют Ni-Ренея, Pd/C или $Pd/PbCO_3$ и др. Алифатические Н. легко восстанавливаются до аминов $LiAlH_4$ и $NaBH_4$ в присут. Pd, амальгамами Na и Al, при нагр. с гидразином над Pd/C; для ароматических Н. иногда применяют $TiCl_3$, $CrCl_2$ и $SnCl_2$, ароматич. поли-Н. избирательно восстанавливаются до нитраминов гидросульфидом Na в CH_3OH. Существуют способы избират. восстановления группы NO_2 в полифункциональных Н. без затрагивания др. ф-ций.

При действии P(III) на ароматические Н. происходит последоват. дезоксигенирование группы NO_2 с образованием высокореакционноспособных нитренов. Р-цию используют для синтеза конденсир. гетероциклов, напр.:

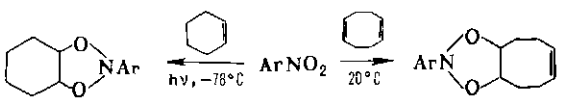


В этих же условиях силиловые эфиры нитроновых к-т трансформируются в силильные производные оксимов. Обработка первичных нитроалканов PCl_3 в пиридине или $NaBH_2S$ приводит к нитрилам. Ароматические Н., содержащие в *орто*-положении заместитель с двойной связью или циклопропильный заместитель, в кислой среде перегруппировываются в *о*-нитрозокетоны, напр.:

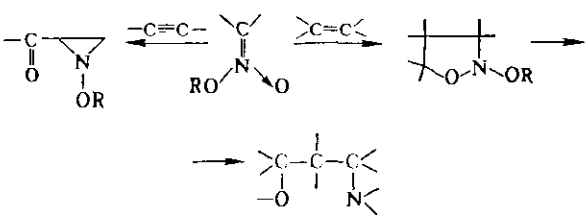


Н. и нитроновые эфиры реагируют с избытком реактива Гриньяра, давая производные гидроксиламина:

Р-ции по связям O=N → O и C=N → O. Н. вступают в р-ции 1,3-диполярного циклоприсоединения, напр.:

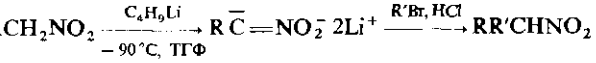


Наиб. легко эта р-ция протекает между нитроновыми эфирами и олефинами или ацетиленами. В продуктах циклоприсоединения (моно- и бициклич. диалкоксиаминах) под действием нуклеоф. и электроф. реагентов связи N—O легко расщепляются, что приводит к разл. алифатич. и гетероциклич. соед.:

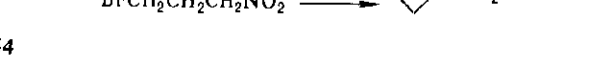


В препаративных целях в р-ции используют стабильные силиловые нитроновые эфиры.

Р-ции с сохранением группы NO_2. Алифатические Н., содержащие α-H-атом, легко алкилируются и ацилируются с образованием, как правило, О-производных. Однако взаимод. дилитиевых солей первичных Н. с алкилгалогенидами, ангидридами или галогенангидридами карбоновых к-т приводит к продуктам С-алкилирования или С-ацилирования, напр.:



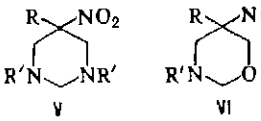
Известны примеры внутримол. С-алкилирования, напр.:



Первичные и вторичные Н. реагируют с алифатич. аминами и CH_2O с образованием β-аминопроизводных (р-ция Манниха); в р-ции можно использовать предварительно полученные метилольные производные Н. или аминосоед.:

$$\left.\begin{array}{l} R_2CHNO_2 + CH_2O + R'_2NH \\ R_2CH(NO_2)CH_2OH + R'_2NH \\ R_2CHNO_2 + HOCH_2NR'_2 \end{array}\right\rightarrow R_2C(NO_2)CH_2NR'_2 + H_2O$$

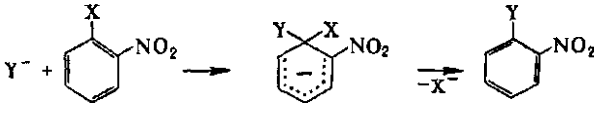
Нитрометан и нитроэтан могут конденсироваться с двумя молекулами метилоламина, а высшие нитроалканы – только с одной. При определенных соотношениях реагентов р-ция может приводить к гетероциклич. соед., напр.: при взаимод. первичного нитроалкана с двумя эквивалентами первичного амина и избытком формальдегида образуются соед. ф-лы V, если реагенты берут в соотношении 1:1:3 – соед. ф-лы VI.



V VI

Ароматические Н. легко вступают в р-ции нуклеоф. замещения и значительно труднее – в р-ции электроф. замещения; при этом нуклеофил направляется в *орто*- и *пара*-положения, а электрофил – в *мета*-положение к группе NO_2. Константа скорости электроф. нитрования нитробензола на 5–7 порядков меньше, чем бензола; при этом образуется *м*-динитробензол.

Активирующее влияние группы NO_2 на нуклеоф. замещение (особенно по *орто*-положению) широко используют в орг. синтезе и пром-сти. Р-ция протекает по схеме присоединение–отщепление с промежут. образованием σ-комплекса (комплекс Майзенхаймера). По этой схеме атомы галогенов легко замещаются на нуклеофилы:



X, Y = NR_2, OH, OR, Hal, RS, N_3 и др.

Известны примеры замещения по анион-радикальному механизму с захватом электрона ароматич. соединением и выбросом галогенид-иона или др. групп, напр. алкокси, амино, сульфатной, NO_2^-. В последнем случае р-ция проходит тем легче, чем больше отклонение группы NO_2 от копланарности, напр.: в 2,3-динитротолуоле замещается в осн. группа NO_2 в положении 2. Атом Н в ароматических Н. также способен к нуклеоф. замещению – нитробензол при нагр. с NaOH образует *о*-нитрофенол.

Нитрогруппа облегчает перегруппировки ароматич. соед. по механизму внутримол. нуклеоф. замещения или через стадию образования карбанионов (см. *Смайлса перегруппировка*).

Введение второй группы NO_2 ускоряет нуклеоф. замещение.

Н. в присут. оснований присоединяются к альдегидам и кетонам, давая нитроспирты (см. *Анри реакция*), первичные и вторичные Н. – к соед., содержащим активир. двойную связь (р-ция Михаэля), напр.:

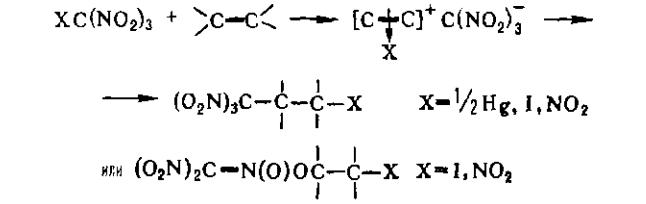
$$R_2CHNO_2 \xrightarrow{R'_2CO} R'_2C(OH)CR_2NO_2$$
$$R_2CHNO_2 \xrightarrow{CH_2=CHY} R_2C(NO_2)CH_2CH_2Y$$

Y = $COOCH_3$, $COCH_3$, CHO, CN, SO_2CH_3, NO_2

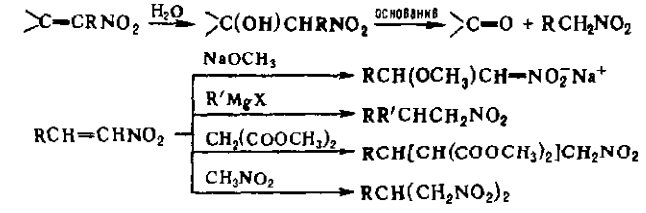
Первичные Н. могут вступать в р-цию Михаэля со второй молекулой непредельного соед.; эту р-цию с послед. трансформацией группы NO_2 используют для синтеза полифункцион. алифатич. соединений. Комбинация р-ций Анри и Михаэля приводит к 1,3-динитросоединениям, напр.:

$$CH_3NO_2 + (CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2NO_2 \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\rightarrow (CH_3)_2C{=}CHNO_2 \xrightarrow{CH_3NO_2} (CH_3)_2C(CH_2NO_2)_2$$

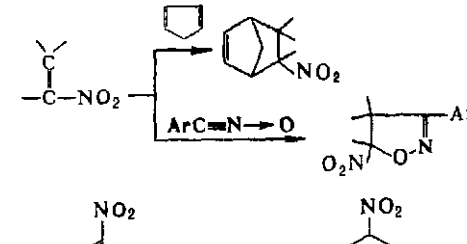
К неактивир. двойной связи присоединяются лишь Hg-производные *гем*-ди- или тринитросоединений, а также $IC(NO_2)_3$ и $C(NO_2)_4$, при этом образуются продукты С- или О-алкилирования; последние могут вступать в р-цию циклоприсоединения со второй молекулой олефина:



Легко вступают в р-ции присоединения нитроолефины: с водой в слабокислой или слабощелочной среде с послед. ретрореакцией Анри они образуют карбонильные соед. и нитроалканы; с Н., содержащими α-Н-атом, – поли-Н.; присоединяют и др. СН-кислоты, такие, как ацетилацетон, эфиры ацетоуксусной и малоновой к-т, реактивы Гриньяра, а также нуклеофилы типа OR^-, NR_2^- и др., напр.:



Нитроолефины могут выступать в роли диенофилов или диполярофилов в р-циях диенового синтеза и циклоприсоединения, а 1,4-динитродиены – в роли диеновых компонентов, напр.:



Нитрозирование первичных Н. приводит к нитроловым к-там $RC(=NOH)NO_2$, вторичные Н. образуют псевдонитролы $RR'C(NO)NO_2$, третичные Н. в р-цию не вступают.

Нитроалканы легко галогенируются в присут. оснований с последоват. замещением атомов Н при α-С-атоме:

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2CHClNO_2$$

При фотохим. хлорировании замещаются более удаленные атомы Н:

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CHClCH_2NO_2 + CH_2ClCH_2CH_2NO_2$$

При карбоксилировании первичных нитроалканов действием $CH_3OMgOCOOCH_3$ образуются α-нитрокарбоновые к-ты или их эфиры.

При обработке солей моно-Н. $C(NO_2)_4$, нитритами Ag или щелочных металлов либо при действии нитритов на α-галогеннитроалканы в щелочной среде (р-ция Тер Меера) образуются *гем*-динитросоединения. Электролиз α-галогеннитроалканов в апротонных р-рителях, а также обработка Н. Cl_2 в щелочной среде или электроокисление солей Н. приводят к *виц*-динитросоединениям:

$$R_2C(NO_2)Hal \begin{cases} \xrightarrow[OH^-]{NO_2^-} R_2C(NO_2)_2 \\ \xrightarrow{2e} R_2C(NO_2)C(NO_2)R_2 \end{cases}$$

$$RR'CHNO_2 \xrightarrow[OH^-]{Cl_2} RR'C(NO_2)C(NO_2)RR'$$

Нитрогруппа не оказывает существ. влияния на свободнорадикальное алкилирование или арилирование ароматич. соед.; р-ция приводит в осн. к *орто*- и *пара*-замещенным продуктам.

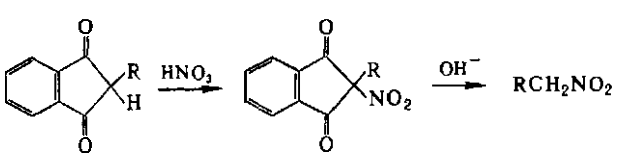
Для восстановления Н. без затрагивания группы NO_2 применяют $NaBH_4$, $LiAlH_4$ при низких т-рах или р-р диборана в ТГФ, напр.:

$$O_2NCH_2CH_2COOH \xrightarrow{B_2H_6} O_2NCH_2CH_2CH_2OH$$

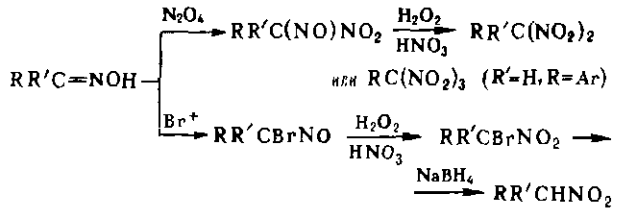
Ароматич. ди- и три-Н., в частности 1,3,5-тринитробензол, образуют устойчивые ярко окрашенные кристаллич. мол. комплексы с ароматич. соед.-донорами электронов (аминами, фенолами и др.). Комплексы с пикриновой к-той используют для выделения и очистки ароматич. углеводородов. Взаимод. ди- и тринитробензолов с сильными основаниями (HO^-, RO^-, N_3^-, RSO_2^-, CN^-, алифатич. аминами) приводит к образованию комплексов Майзенхаймера, к-рые выделяют в виде окрашенных солей щелочных металлов.

Получение. В пром-сти низшие нитроалканы получают жидкофазным (р-ция Коновалова) или парофазным (метод Хэсса) нитрованием смеси этана, пропана и бутана, выделяемых из природного газа или полученных переработкой нефти (см. *Нитрование*). Таким методом получают и высшие Н., напр. нитроциклогексан – полупродукт в произ-ве капролактама.

В лаборатории для получения нитроалканов применяют нитрование азотной к-той соед. с активир. метиленовой группой; удобный метод синтеза первичных нитроалканов – нитрование 1,3-индандиона с послед. щелочным гидролизом α-нитрокетона:

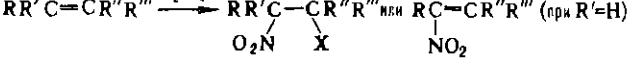


Алифатические Н. получают также взаимод. $AgNO_2$ с алкилгалогенидами или $NaNO_2$ с эфирами α-галогенкарбоновых к-т (см. *Мейера реакция*). Алифатические Н. образуются при окислении аминов и оксимов; окисление оксимов – способ получения *гем*-ди- и *гем*-тринитросоединений, напр.:



Нитроалканы м.б. получены нагреванием ацилнитратов до 200 °С.

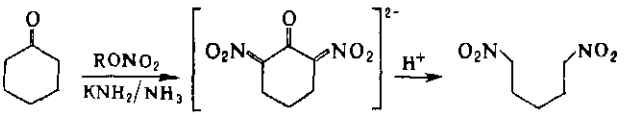
Мн. методы синтеза Н. базируются на нитровании олефинов оксидами азота, HNO_3, солями нитрония, NO_2Cl, орг. нитратами и т.п. Как правило, при этом получают смесь *виц*-динитросоединений, нитронитратов, нитронитритов, непредельных Н., а также продуктов сопряженного присоединения группы NO_2 и молекулы р-рителя или продуктов их гидролиза, напр.:



$$X = NO_2, ONO_2, ONO$$

$$R_2C{=}CHR' \xrightarrow[H_2O,CH_3CN]{NO_2BF_4} R_2C(NHCOCH_3)CH(NO_2)R'$$

α,ω-Динитроалканы получают действием алкилнитратов на циклич. кетоны с послед. гидролизом солей α,α'-динитрокетонов:



Поли-Н. синтезируют деструктивным нитрованием разл. орг. соед.; напр., три- и тетранитрометан получают при действии HNO_3 на ацетилен в присут. ионов Hg(II).

Осн. метод получения ароматических Н. – электроф. нитрование. Активная нитрующая группа – ион нитрония NO_2^+, генерируемый из HNO_3 при действии сильных протонных или апротонных к-т. Для нитрования в мягких условиях используют соли нитрония (NO_2BF_4, NO_2ClO_4 и т.п.), а также N_2O_5 в инертных р-рителях.

В пром-сти для нитрования ароматич. соед. используют, как правило, нитрующие смеси ($H_2SO_4 + HNO_3$). В лаборатории для повышения концентрации иона нитрония вместо H_2SO_4 применяют $AlCl_3$, $SiCl_4$, BF_3 и т.п., часто нитрование проводят в инертных р-рителях (CH_3COOH, сульфолан, нитрометан и т.п.). Легко заменяются на группу NO_2 сульфо- и диазогруппы. Для введения в нитробензол второй группы NO_2 в *орто*- и *пара*-положения вначале получают соответствующее диазопроизводное, а затем замещают диазогруппу по р-ции Зандмейера. Ароматические Н. получают также окислением нитрозо-, диазо- и аминогрупп.

Применение. Поли-Н., особенно ароматические, применяют в качестве *взрывчатых веществ* и в меньшей степени как компоненты ракетных топлив. Алифатические Н. используют как р-рители в лакокрасочной пром-сти и в произ-ве полимеров, в частности эфиров целлюлозы; для очистки минер. масел; депарафинизации нефти и др.

Ряд Н. находят применение в качестве биологически активных в-в. Так, эфиры фосфорной к-ты, содержащие нитроарильный фрагмент, – инсектициды; производные 2-нитро-1,3-пропандиола и 2-нитростирола – фунгициды; производные 2,4-динитрофенола – гербициды; α-нитрофураны – важнейшие антибактериальные препараты, на их основе созданы лекарства, обладающие широким спектром действия (фуразолидин и др.). Нек-рые ароматические Н. – душистые в-ва.

Н.– полупродукты в произ-ве синтетич. красителей, полимеров, моющих препаратов и ингибиторов коррозии; смачивающих, эмульгирующих, диспергирующих и флотац. агентов; пластификаторов и модификаторов полимеров, пигментов и пр. Они находят широкое применение в орг. синтезе и в качестве модельных соед. в теоретич. орг. химии.

* * *

Нитропарафины обладают сильным местным раздражающим действием и являются относительно токсичными в-вами. Относятся к клеточным ядам общего действия, особенно опасны для печени. $ЛД_{50}$ 0,25–1,0 г/кг (при пероральном введении). Хлорированные и непредельные Н. в 5–10 раз токсичнее. Ароматические Н. угнетают нервную и особенно кровеносную систему, нарушая снабжение организма кислородом. Признаки отравления – гиперемия, повыш. выделение слизи, слезотечение, кашель, головокружение, головная боль. Ср-ва первой помощи – хинин и кислород. Метаболизм Н. связан с окислит.-восстановит. р-циями и, в частности, с окислит. фосфорилированием. Напр., 2,4-динитрофенол – один из наиб. мощных реагентов, разобщающих процессы окисления и фосфорилирования, что препятствует образованию АТФ в клетке.

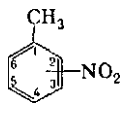
В мире производится несколько сотен различных Н. Объем произ-ва важнейших алифатических Н. – десятки тыс. т, ароматических – сотни тыс. т, напр., в США производится 50 тыс. т/год нитроалканов C_1–C_3 и 250 тыс. т/год нитробензола.

См. также *м-Динитробензол, Нитроанизолы, Нитробензол, Нитрометан, Нитротолуолы* и др.

Лит. Химия нитро- и нитрозогрупп, под ред. Г. Фойера, пер. с англ., т. 1–2, М., 1972–73; Химия алифатических и алициклических нитросоединений, М., 1974; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 399–439; Тартаковский В. А., «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1984, № 1, с. 165–73.

В. А. Тартаковский

НИТРОТОЛУО́ЛЫ, соед. общей ф-лы $CH_3C_6H_{5-n}(NO_2)_n$. Наиб. изучены мононитротолуолы ф-лы I, мол.м. 137,14. 2- и 3-Н. (при 20 °С) – светло-желтые жидкости, 4-Н – бесцв. или светло-желтые кристаллы (табл. 1); 2-Н. существует в метастабильной (α) и стабильной (β) модификациях. Все изомеры хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне; р-римость в воде (при 30 °С): 2-Н. 0,0652%, 3-Н. 0,0498%, 4-Н. 0,0442%.



I

Окисление соед. ф-лы I под действием $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ или MnO_2 в кислой среде, а также $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде приводит к соответствующим нитробензойным к-там, электрохим. окисление (в CH_3COOH или H_2SO_4) – к нитробензальдегидам. При кипячении с р-ром КОН 2-Н. диспропорционирует до 2-аминобензойной (антраниловой) к-ты. Восстановление металлами в кислой среде (для 3-Н. также в нейтральной и щелочной средах) приводит к толуидинам; действие Fe или Zn в щелочной среде – к азо-, азокси- и гидразосоединениям. Хлорирование под действием Cl_2 протекает в ядро и в боковую цепь; так, из 4-Н. в условиях радикального процесса образуются 4-нитробензилхлорид, а в присут. $FeCl_3$ или $SbCl_3$ – 4-нитро-2-хлортолуол. При хлорировании 2-Н., кроме того, наблюдается замещение группы NO_2 на атом хлора с образованием смеси 2-хлортолуола и 2-хлорбензилхлорида. При сульфировании 4-Н. превращ. в 2-метил-5-нитробензолсульфокислоту, при нагр. с КОН в спирте – в 4,4′-динитростильбен.

Табл. 1 – СВОЙСТВА МОНОНИТРОТОЛУОЛОВ

Показатель	2-Н	3-Н	4-Н
Т. пл., °С	–9,55 (α) –2,9 (β)	16,1	54,5
Т. кип., °С	227,1 118/16 мм рт. ст.	232,6 50,2/1 мм рт. ст.	238,3 105/9 мм рт. ст.
d_4^{20}	1,1629	1,1571	1,2860
n_D^{20}	1,5450	1,5466	1,5554 (21°С)
η, Па·с	$2,62\ 10^{-5}$	$2,56\ 10^{-5}$	$1,204\ 10^{-5}$
γ, Н/м	$4,09\ 10^{-6}$	$3,99\ 10^{-6}$	$3,68\ 10^{-6}$ (60°С)
Давление пара, Па	0,0145 (20°С) 0,0158 (30°С)	–	0,0140 (10°С) 0,0156 (18°С)
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	–3755,1	–3734,2	–3696,5
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	8,3736	25,539	43,543
μ (бензол), Кл·м	$13,33\ 10^{-30}$	$13,90\ 10^{-30}$	$14,81\ 10^{-30}$ (25°С)
Т. всп., °С	160	160	160

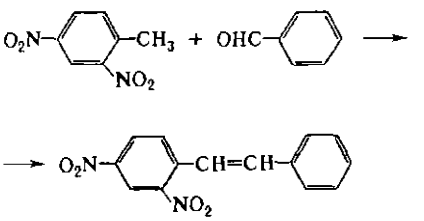
При нитровании смесью HNO_3 и H_2SO_4 мононитротолуолы последовательно превращ. в динитротолуолы (мол. м. 182,14; табл. 2) и *тринитротолуол*. Из 2-Н. образуется смесь 2,4- и 2,6-динитроизомеров, из 3-Н. – 2,4-динитротолуол, из 3-Н. – 3,4-динитротолуол с небольшими примесями 2,3-, 2,5- и 3,5-изомеров.

Табл. 2 – НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ДИНИТРОТОЛУОЛОВ

Показатель	2,4-Изомер	2,6-Изомер
Т. пл., °С	69,5–71,0	64,3 (α) 65,5 (β) 48,0 (β)
Т. кип., °С	300 (с разл.)	–
d_4	1,442 (20°С) 1,3208 (71°С)	1,479 (20°С) 1,283 (111°С)
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	–3550	–3574
Т. всп., °С	150	–
Т. самовоспл., °С	330	–

2,6-Динитротолуол существует в стабильной (α) и двух нестабильных (β) модификациях. Все динитротолуолы хорошо раств. в ацетоне, бензоле, умеренно – в этаноле и диэтиловом эфире, плохо – в воде.

Хим. св-ва динитропроизводных обусловлены влиянием двух нитрогрупп на метильную группу, вследствие чего последняя способна замещать атомы Н на др. группы, напр. при взаимод. с бензальдегидом:



Под действием щелочи динитротолуолы (особенно в присут. окисляющих агентов, напр. NaClO или O_2 воздуха) образуют производные стильбена.

Ди- и тринитротолуолы с ароматич. углеводородами и аминами образуют мол. комплексы с переносом заряда обычно состава 1:1. Устойчивость таких комплексов возрастает с увеличением числа групп NO_2 в молекуле.

Др. тип комплексов – анионные σ-комплексы (т.наз. комплексы Майзенхаймера) – образуется при взаимод. ди- и тринитротолуолов с нуклеофилами OH^-, OCH_3^-, N_3^-, CN^- или алифатич. аминами.

В пром-сти Н. получают гл. обр. жидкофазным нитрованием толуола нитрующей смесью (55–66% H_2SO_4, 28–32% HNO_3 и 12–20% H_2O) по непрерывной технологии. Для увеличения выхода 4-Н. и во избежание побочной р-ции окисления продуктов процесс проводят при 25 °С в присут. H_3PO_4, безводного $CaSO_4$ или бензол-1,3-дисульфокислоты. Р-ция протекает на пов-сти раздела фаз и поэтому требует энергичного перемешивания реагентов; после добавления нитрующей смеси т-ру повышают до 35–40 °С. Газофазное нитрование толуола под действием HNO_3 проводят при 100–140 °С в присут. катализатора (5%-ный р-р H_2SO_4, нанесенный на SiO_2 или Al_2O_3).

Техн. продукт жидкофазного нитрования содержит обычно 55–60% 2-Н., 3–4% 3-Н. и 35–40% 4-Н., к-рые выделяют после отгонки с паром избытка толуола и высушивании остатка, вымораживая 4-Н. и разделяя 2- и 3-Н. перегонкой в вакууме. В продуктах газофазного нитрования со-

отношение 4- и 2-изомеров составляет 1,84; конверсия толуола 61%.

Техн. динитротолуол, получающийся нитрованием техн. мононитротолуола нитрующей смесью при 70–80 °С, состоит гл. обр. из 2,4- и 2,6-изомеров (соотв. 75 и 20%); кристаллы желтого цвета, т.пл. 50–54 °С, плотн. 1,32 г/см^3 (71 °С); используется без разделения изомеров для получения тринитротолуола.

2-Н. м.б. получен также из 2,4-динитробензола при его обработке $(NH_4)_2S$ с послед. диазотированием и кипячением с этанолом, 3-Н.–ацетилированием *п*-толуидина с послед. нитрованием, диазотированием и кипячением с этанолом.

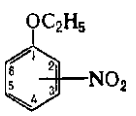
Методы анализа Н. основаны на колориметрич. определении окрашенных р-ров смеси Н. в H_2SO_4. По поглощению в областях 436 и 305 нм определяют соотв. 2-Н. и 4-Н. Др. метод анализа Н.–восстановление их до соответствующих толуидинов и определение последних фотометрически.

Н. токсичны, всасываются через кожу, окисляют гемоглобин крови в метгемоглобин, вызывают анемию, отрицательно влияют на центр. нервную систему, ф-цию почек и печени. Для всех мононитротолуолов ПДК 3 мг/м^3, $ЛД_{50}$ 1,46–1,68 г/кг (мыши, перорально); для динитротолуолов ПДК 1 мг/м^3, $ЛД_{50}$ 0,5–0,8 г/кг (мыши, перорально).

Н. применяют в синтезе толуидинов, хлорнитротолуолов, нитротолуолсульфокислот, нитротолуолсульфохлоридов, основных красителей (2- и 4-Н.), 4-нитробензойной к-ты (4-Н.), в произ-ве гербицидов и каучуков. 2-Н.–реагент для обнаружения и фотометрич. определения разл. окислителей [Cl_2, NO_3^-, NO_2^-, Au(III), Cr(VI), Cu(II), Cu(III)], а также HCN в воздухе.

Лит. см. при ст. *Нитросоединения.* *В. И. Ерашко.*

НИТРОФЕНЕТО́ЛЫ (нитроэтоксибензолы), соед. общей ф-лы $C_2H_5OC_6H_{5-n}(NO_2)_n$. Наиб. практич. интерес представляют соед. с $n = 1$ (ф-ла I; мол.м. 167,17).



I

Среди них различают 2-, 3- и 4-Н. *Первый* – светло-желтые кристаллы, 3- и 4-Н.–бесцв. жидкости (табл.). Все Н. хорошо раств. в диэтиловом эфире, бензоле, этаноле, плохо – в воде.

Под действием Zn-пыли в водно-спиртовой щелочи Н. восстанавливаются до азофенетолов, под действием Sn или Fe в HCl, водного р-ра Na_2S или при каталитич. гидрировании над никелевым катализатором – до фенетидинов. При кипячении с водой, водной щелочью или HCl превращ. в нитрофенолы. 3-Н. при нагр. со спиртовым р-ром щелочи до 60 °С наряду с дезалкилированием до 3-нитрофенола *восстанавливается* с образованием смеси 3,3′-диэтоксиазоксибензола и *м*-фенетидина. 4-Н. легко бромируется по положению 2, 3-Н.–по положению 5. При нитровании серно-азотной нитрующей смесью при т-ре ок. 150 °С Н. превращ. сначала в ди-, а затем в три- и тетранитрофенетолы.

Ди-, три- и тетранитропроизводные – бесцв. или светло-желтые кристаллы; хорошо раств. в диэтиловом эфире, плохо – в бензоле, этаноле, воде. Т.пл. 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5- и 2,6-динитрофенетолов (мол. м. 212,17) соотв. 101–102, 86–87, 96–98, 76, 96–97,5 и 60 °С; т. кип. 3,5- и 2,6-динитрофенетолов соотв. 315 °С и 137–139 °С/3 мм рт. ст. Т. пл. 2,3,4-, 2,3,5- и 2,4,6-тринитрофенетолов (мол. м. 257,17) соотв. 117, 80 и 78,5–85 °С. Т. пл. 2,4,5,6-тетранитрофенетола 115 °С.

СВОЙСТВА МОНОНИТРОФЕНЕТОЛОВ

Показатель	2-Н	3-Н	4-Н
Т. пл., °С	2,1	36	60
Т. кип., °С	267, 149/15 мм рт. ст.	284, 169–170/15 мм рт. ст.	283, 168/15 мм рт. ст.
d_4	1,1903 (15°С)	–	1,1176 (100°С)
n_D^{20}	1,5425	–	–
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	–4278,7	–4229,4	–4215,5

2,3-Динитрофенетол при нагр. со спиртовым р-ром NH_3 в автоклаве при 150°С превращ. в 3-нитро-2-аминофенетол; в той же среде при 200 °С 2,4-динитрофенетол превращ. в 2,4-динитроанилин. При нагр. с Na_2S или $(NH_4)_2S$ в этаноле при 70 °С динитрофенетолы восстанавливаются по одной группе NO_2.

2,4,6-Тринитрофенетол при кипячении с Na в метаноле подвергается переэтерификации с образованием 2,4,6-тринитроанизола.

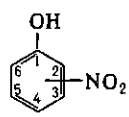
В пром-сти 2- и 4-Н. получают взаимод. соответствующих 2- и 4-нитрохлорбензолов с NaOH в избытке C_2H_5OH в присут. CuO при 100–110 °С в автоклаве; 4-Н.–нагреванием 4-нитрофенола с C_2H_5Cl при 150 °С по непрерывной технологии.

2,4-Динитрофенетол синтезируют взаимод. 2,4-динитрохлорбензола со спиртовой щелочью при 50–70 °С, нагреванием 2,4-динитрофенола с ортомуравьиным эфиром или нитрованием 4-Н. 2,3-Динитрофенетол получают дезаминированием 2,3-динитро-4-аминофенетола; 2,4,6-тринитрофенетол – взаимод. пикрилхлорида в абс. этаноле с Na или KOH при нагревании.

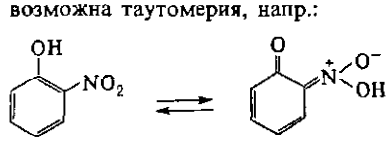
2-Н.–промежут. продукт при произ-ве азотолов, 4-Н.–при произ-ве красителей, антиоксидантов, лек. ср-в (напр., фенацетина, риванола), душистых в-в.

Лит. см. при ст. *Нитросоединения* *Н. Н. Артамонова.*

НИТРОФЕНО́ЛЫ (гидроксинитробензолы), соед. общей ф-лы $HOC_6H_{5-n}(NO_2)_n$. Наиб. изучены соед. с $n = 1$ (ф-ла I). Н.–бесцв. или светло-желтые кристаллы (см. табл.). Раств. в орг. р-рителях и горячей воде, плохо раств. в холодной воде. Для Н. в протонных р-рителях возможна таутомерия, напр.:



I



Н. в углеводородных растворах ассоциированы вследствие образования внутри- или межмол. водородных связей.

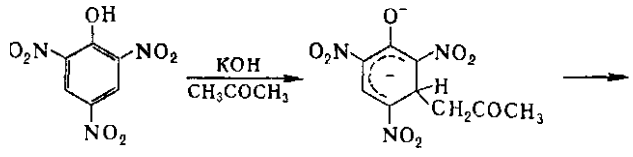
Н. обладают св-вами *фенолов* и ароматич. *нитросоединений*. Под действием щелочей образуют нитрофеноляты хиноидного строения, имеющие более интенсивную окраску, что позволяет использовать Н. в качестве кислотно-основных индикаторов. Электроф. замещение для 4-Н. протекает исключительно по положению 2, напр. при алкилировании, нитровании или бромировании. В 3-Н. замещение протекает гл. обр. по положениям 4 и 6. Так, сульфирование приводит исключительно к 4-сульфокислоте, бромирование – к смеси 4-бром и 4,6-дибромпроизводных, нитрование – к смеси 2,4-

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРОФЕНОЛОВ

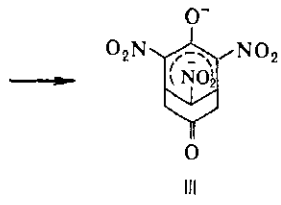
Положение группы NO_2 в ядре	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	Константа диссоциации (25°С, вода)	pH изменения цвета
			Мононитрофенолы			
2-	139,11	45,3–46,0	216	1,2942* (40 °С)	$5,9 \cdot 10^{-8}$	5,0–7,0 (желтый)
3-	139,11	97	194/70	–	$4,5 \cdot 10^{-9}$	6,8–8,6 (оранжевый)
4-	139,11	114–115,6	279 (с разл.)	1,479	$7,08 \cdot 10^{-8}$	5,6–7,6 (желтый)
			Ди- и тринитрофенолы			
2,3-	184,1	144–145	–	1,681	$1,3 \cdot 10^{-5}$	–
2,4-	184,1	115–116 (с возг.)	–	1,683 (24 °С)	$8,3 \cdot 10^{-5}$	2,0–4,7 (желтый)
2,5-	184,1	108	–	–	$0,7 \cdot 10^{-5}$	4,0–5,8 (желтый)
2,6-	184,1	63–64	–	–	$0,7 \cdot 10^{-4}$	1,7–4,4 (желтый)
3,4-	184,1	134	–	1,672	$4,3 \cdot 10^{-6}$	–
3,5-	184,1	126,1	–	1,702	$2,1 \cdot 10^{-7}$	–
2,4,6-**	229,1	122–123,5	195/2	–	$1,6 \cdot 10^{-1}$	–

* n_D^{20} 1,5723 ** Пикриновая к-та, n_D^{20} 1,763

и 2,6-динитрофенолов. В присут. щелочей ди- и тринитрофенолы реагируют с СН-кислотами с образованием окрашенных продуктов присоединения, т.наз. комплексов Майзенхаймера ф-л II и III, напр.:



II



III

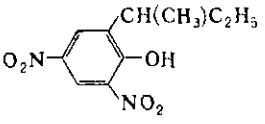
При восстановлении Н. превращ. в соответствующие *аминофенолы*.

Из мононитрофенолов практич. значение имеют 2- и 4-Н. В пром-сти их получают нагреванием соотв. 2- и 4-нитрохлорбензолов с 10–15%-ным водным р-ром NaOH при 150–190 °С и давлении 0,2–0,6 МПа, а также нитрованием фенола разб. HNO_3 (кат.–$NaNO_2$) с послед. фракционированием смеси. 3-Н. получают диазотированием 3-нитроанилина с послед. замещением диазогруппы на гидроксигруппу.

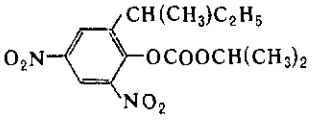
Динитрофенолы в пром-сти обычно получают нитрованием фенолов или мононитрофенолов. 2,4-Динитрофенол синтезируют также щелочным гидролизом 2,4-динитрохлорбензола. О 2,4,6-тринитрофеноле см. *Тринитрофенол*.

Мононитрофенолы – промежут. продукты в синтезе аминофенолов и сернистых красителей; кислотно-основные индикаторы; 4-Н. – фунгицид, используемый, напр., при обработке кож. 2,4-Динитрофенол применяют для получения 2,4-диаминофенола, 2-амино-4-нитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола, в произ-ве сернистых красителей, антисептич. ср-в для пропитки дерева (напр., триолита, содержащего 80% NaF, 15% 2,4-динитрофенола и 5% $Na_2Cr_2O_7$); ПДК 0,05 мг/м³. Алкилзамещенные производные 4,6-динитрофенола – контактные гербициды, инсектициды и фунгициды; практич. применение нашли 2-метил-4,6-динитрофенол (ДНОК; т.пл. 86,4 °С, $ЛД_{50}$ 40–85 мг/кг), 2-циклогексил-4,6-динитрофенол (т.пл. 106 °С, $ЛД_{50}$ 180 мг/кг). Многие алкилзамещенные динитрофенолы используют в виде хорошо р-римых солей со щелочными металлами, напр. фунгицид широкого спектра действия нитрофен, состоящий из смеси динитроалкилфенолятов натрия. Получают их нитрованием алкилфенолов, выделенных из сланцевых смол с т.кип. до 300 °С; выпускают в виде пасты, хорошо р-римой в воде; ПДК 0,02 мг/м³.

6-*втор*-Бутил-2,4-динитрофенол (диносеб) ф-лы IV – инсектицид и гербицид; входит в состав препарата аспитокс; получают нитрованием 2-*втор*-бутилфенола; ПДК 0,05 мг/м³. (6-*втор*-Бутил-2,4-динитрофенол)изопропилкарбонат (динобутон) ф-лы V – акарицид и фунгицид; получают взаимод. 6-*втор*-бутил-2,4-динитрофенола с изопропилхлоркарбонатом; ПДК 0,2 мг/м³.



IV



V

Мононитрофенолы поражают центр. нервную систему, печень, почки; ПДК 1 мг/м³. Динитрофенолы взрывоопасны, ядовиты, сильно раздражают кожу, слизистые оболочки, вызывают дерматиты; ПДК 0,02 – 0,05 мг/м³.

Лит. см. при ст. *Нитросоединения*.

Г. И. Пуца.

НИТРОФОСФА́ТЫ, сложные *комплексные удобрения*, содержащие в качестве осн. питат. элементов азот, фосфор и калий. Н. включают гл. обр. нитраты и фосфаты аммония (нитрофос, азофос), а также соли калия (нитрофоска, азофоска).

Н. получают разложением при 45–50 °С прир. фосфатов (апатитового концентрата или фосфоритов) 47–55%-ной HNO_3 (избыток против стехиометрического 2–5%) либо ее смесью с др. к-тами (H_3PO_4, H_2SO_4) с послед. переработкой азотнокислотных вытяжек [р-ров, содержащих в осн. $Ca(NO_3)_2$ и своб. H_3PO_4; соотношение $CaO:P_2O_5 = 1,3–1,6$]. Р-ция протекает по ур-нию:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 10HNO_3 \rightarrow 5Ca(NO_3)_2 + 3H_3PO_4 + HF$$

Вытяжки нейтрализуют аммиаком. При этом образуются гл. обр. кальцийгидрофосфат $CaHPO_4$(P_2O_5 в цитратораствори мой форме; см. *Фосфорные удобрения*), а также $Ca(NO_3)_2$. Последний сильно гигроскопичен и, попадая в готовый продукт, ухудшает его качество.

Для получения удобрений без примеси $Ca(NO_3)_2$ соотношение $CaO:P_2O_5$ уменьшают разл. способами. 1) Вымораживают $Ca(NO_3)_2$, охлаждая вытяжку при т-рах от – 5 до – 15 °С [осадок $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ перерабатывают в аммиачную селитру]; р-р нейтрализуют аммиаком, гранулируют и сушат, получая азофос. 2) Сырье обрабатывают смесью HNO_3 и H_3PO_4 или вводят последнюю в вытяжку. Процесс проводят при 35–45 °С в течение 1,5 ч; полученный р-р нейтрализуют аммиаком. 3) Осаждают кальций в виде $CaSO_4$, добавляя к HNO_3 серную к-ту или вводя ее в вытяжку. Продолжительность процесса 1–2 ч; образовавшуюся пульпу аммонизируют и сушат. Суммарное ур-ние р-ции:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 12HNO_3 + 4H_2SO_4 + 13NH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 12NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4 + 5CaHPO_4 + 4CaSO_4 + CaF_2$$

Вместо H_2SO_4 используют также сульфат или гидросульфат аммония либо сульфаты калия, натрия и др. 4) Осаждают кальций в виде $CaCO_3$ (карбонатный способ), обрабатывая вытяжку (до pH 8) стехиометрич. смесью NH_3 и CO_2 (осаждается 90–95% Ca):

$$5Ca(NO_3)_2 + 3H_3PO_4 + 3NH_3 \rightarrow 1,5Ca(H_2PO_4)_2 +$$
$$+ 3NH_4NO_3 + 3,5Ca(NO_3)_2$$
$$1,5Ca(H_2PO_4)_2 + 3,5Ca(NO_3)_2 + 3NH_3 \rightarrow 3CaHPO_4 +$$
$$+ 3NH_4NO_3 + 2Ca(NO_3)_2$$
$$2Ca(NO_3)_2 + 4NH_3 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaCO_3 + 4NH_4NO_3$$

Ретроградацию (снижение содержания) цитратораствори мой формы P_2O_5 предотвращают с помощью, напр., солей магния (9 кг MgO на 100 кг P_2O_5).

Для произ-ва нитрофоски (азофоски) используют соли калия (обычно KCl), к-рые вводят в нейтрализов. пульпу перед гранулированием и сушкой продукта.

Состав и нек-рые св-ва Н., полученных из апатитовых концентратов, приведены в таблице.

СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРОФОСФАТОВ

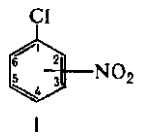
Удобрение	Состав, %			Влажность, %, не более	Гигроскопич. точка*, %
	N	P_2O_5	K_2O		
Азофос	22	22	–	1,0	56–57
Нитрофос азотнокислотный	23,5	18	–	1,5	–
Азофоска	16	16	16	1,0	49–54
Нитрофоска азотносульфатная	11	11	11	1,5	59–62
карбонатная	16	10,5	10,5	1,5	61–62
	13	10	13	1,5	61–62

* Равновесная влажность над насыщ. р-ром при 20 °С.

Н. сильно слеживаются, гигроскопичны и требуют кондиционирования. Их применяют на почвах разных типов под разл. с.-х. культуры как основное и припосевное (в рядки) удобрение и для подкормки.

Лит. Кармышов В. Ф., Химическая переработка фосфоритов, М., 1983, Технология фосфорных и комплексных удобрений, М., 1987. *А. А. Бродский.*

НИТРОХЛОРБЕНЗО́ЛЫ, соед. общей ф-лы $ClC_6H_{5-n}(NO_2)_n$. Наиб. практич. интерес представляют мононитрохлорбензолы (ф-ла I; мол. м. 157,56) и динитрохлорбензолы. Все мононитрохлорбензолы – светло-желтые кристаллы (см. табл.); 3-Н. существует в стабильной и метастабильной модификациях. Не раств. в воде, хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе.



I

Большинство хим. превращений 2- и 4-Н. связано с подвижностью атома Cl, обусловленной сильным электроноакцепторным действием группы NO_2. В р-циях с разл. нуклеофилами атом Cl замещается на группы OAlk, Alk, OAr, NH_2, $NAlk_2$, $CONH_2$ и CN. 3-Н. в р-ции замещения атома Cl не вступает. 4-Н. под действием Na_2S_2 образует

СВОЙСТВА МОНОНИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ

Показатель	2-Н	3-Н	4-Н
Т. пл., °С	34–35	46,0* 24,1	83,5**
$T_{кип}$, °С	246	235 6	242
d_4	1,3868 (22 °С) 1,305 (80 °С)	1,5434 (20 С)	1,520 (22 °С)
Давление пара, Па	–	–	1,73 (20 °С) 5,32 (30 °С)
μ (25 °С, бензол), Кл м	14,48 10 ^{30}	11 45 10 $^{-}$	8,72 10 ^{30}

* Стабильная модификация, n_D^{80} 1,5374 ** n_D^{60} 1,5376

4,4′-динитродифенилдисульфид – промежут. соед. в произ-ве сульфаниламидных препаратов. Восстановление Н. в кислой среде приводит к соответствующим аминопроизводным, напр. при действии на 4-Н. $SnCl_2$ в HCl образуется 4-хлоранилин. В щелочной среде Zn и Fe восстанавливают Н. до гидразосоединений; напр., 2-Н. превращ. в 2,2′-дихлоргидразобензол, к-рый при подкислении перегруппировывается в 3,3′-дихлорбензидин. Р-ции электроф. замещения идут по ароматич. ядру, причем заместитель входит, как правило, в *мета*-положение по отношению к группе NO_2. Так, хлорирование 4-Н. хлором приводит к 1,2-дихлор-4-нитробензолу, сульфирование под действием H_2SO_4 – к 2-хлор-5-нитробензолсульфокислоте; 2-Н. при сульфировании превращ. в 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислоту. Нитрование Н. нитрующей смесью (56% H_2SO_4, 30% HNO_3 и 14% H_2O) при 65 °С приводит к образованию динитрохлорбензолов. Так, при нитровании 2-Н. образуется смесь *2,4-динитрохлорбензола* (основной продукт), 2,6- и 3,4-динитрохлорбензолов, при нитровании 4-Н. – *2,4-динитрохлорбензол*.

В пром-сти 2- и 4-Н. получают нитрованием хлорбензола при 40–70 °С нитрующей смесью (52,5% H_2SO_4, 35,5% HNO_3 и 12% H_2O) по непрерывной технологии. Образующуюся смесь изомеров (34% 2-Н., 65% 4-Н. и 1% 3-Н.) охлаждают до 15 °С; при этом бо́льшая часть 4-Н. выкристаллизовывается. Из остатка фракционной перегонкой с послед. кристаллизацией выделяют 2-Н. (3-Н. при такой схеме процесса обычно не выделяют). 3-Н. получают хлорированием нитробензола в присут. иода. Др. лаб. способы получения Н. – диазотирование соответствующих нитроанилинов и взаимод. нитрофенолов с PCl_5.

Аналит. определение Н. осуществляют, восстанавливая их в соответствующие амины; последние с фенолом и NaClO дают синее окрашивание.

2- и 4-Н. – сырье для произ-ва нитроанилинов, анизидинов, нитро- и аминофенолов, *п*-фенилендиамина, динитрохлорбензолов, 1,2-дихлор-4-нитробензола – промежут. продуктов в синтезе азокрасителей, сернистых красителей, пигментов, ингибиторов коррозии, реактивов для фотографии, инсектицидов (напр., паратиона), лек. ср-в. 3-Н. используют только в орг. синтезе.

Н. токсичны при вдыхании и попадании внутрь, раздражают кожу. Окисляют гемоглобин крови в метгемоглобин (наиб. действием обладает 3-Н.), отрицательно действуют на ф-цию печени, тройничный и зрительный нервы, вестибулярный аппарат, вегетативную нервную систему. ПДК 1 мг/м^3.

Произ-во в США 2-Н. 25 тыс. т, 4-Н. 45 тыс. т (1981).

Лит. см. при ст. *Нитросоединения.* *В. И. Ерашко.*

НИТРОЦЕЛЛЮЛО́ЗНЫЕ ЛА́КИ, см. *Эфироцеллюлозные лаки.*

НИХРО́М, см. *Никель сплавы.*

НОБЕ́ЛИЙ (Nobelium) No, искусств. радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 102, относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно девять изотопов с мас. ч. 251–259. Наиб. долгоживущий изотоп – ^{259}No ($T_{1/2}$ 1,0 ч). Конфигурация (расчетная) внеш. электронных оболочек атома $5f^{14}\,7s^2$. Степень окисления +2, +3; по оценочным данным, ионный радиус No^{2+} 0,11 нм.

В весовых кол-вах Н. не получен, его св-ва исследовались с использованием десятков атомов. Первые сведения о хим. св-вах Н. получены в 1967 в СССР. Методом фронтальной газовой хроматографии было показано, что Н. образует нелетучий хлорид, в хроматографич. колонке ведет себя подобно лантаноидам, Cm и, следовательно, является представителем актиноидов. В кислых р-рах в отсутствие окислителей Н. существует в виде иона No^{2+}, к-рый соосаждается с $BaSO_4$, но остается в р-ре при образовании осадка LaF_3. При экстракции с использованием триоктиламина и ди(2-этилгексил)фосфорной к-ты, ионном обмене и экстракц. хроматографии Н. ведет себя подобно Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cr^{2+}, Ba^{2+} и Ra^{2+} и м.б. легко отделен от лантаноидов и актиноидов, имеющих степень окисления +3. Действием периодат-, пероксидисульфат- и бромат-ионов No^{2+} м.б. окислен до No^{3+}. Стандартный электродный потенциал для No(II)/No(III) от −1,4 до −1,5 В.

Изотопы Н. синтезируют в циклотроне при бомбардировке U и трансурановых элементов ионами ^{22}Ne и др. легких элементов.

О получении Н. первой сообщила в 1957 международная группа ученых, работавших в Стокгольме, к-рая предложила назвать элемент в честь А. Нобеля. Однако результаты, полученные этой группой, оказались ошибочными. Первые надежные данные об элементе 102 получены в СССР Г. Н. Флеровым с сотрудниками в 1963–67: при облучении мишеней из U, Pu и Am ускоренными ионами ^{22}Ne, ^{16}O, ^{17}O, ^{15}N наблюдалось образование изотопов с мас. ч. 252–256, был изучен их α-распад, спонтанное деление. Каждый изотоп был получен в двух или трех комбинациях мишень – частица, значительно позднее эти же изотопы были синтезированы в США при облучении изотопов Cm ионами ^{12}C или ^{13}C. Советские ученые предложили переименовать элемент 102 и назвать его в честь Ф. Жолио-Кюри «жолиотием» (Joliotium, символ Jl).

Лит. Флеров Г. Н., Синтез и исследование свойств 102-го элемента [Сообщение Объединенного института ядерных исследований] Д7-3444, Дубна, 1967, Флеров Г. Н., Звара И., Химические элементы второй сотни [Сообщение Объединенного института ядерных исследований] Д7-6013, Дубна, 1971, Келлер К., Химия трансурановых элементов, пер. с англ., М., 1976, Звара И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1983, т. 28, № 6, с. 617–27.

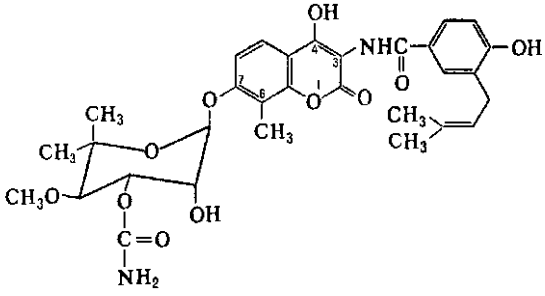
Б. Ф. Мясоедов

НОВОБИОЦИ́Н (альбамицин, биотексин, карделимицин и др.), см. ф-лу, мол. м. 612,63, бесцв. кристаллы горького вкуса, существует в двух кристаллич. модификациях с т.пл. 174–178 °С (с разл.) и 152–156 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{24}$ −63° (в этаноле), −27° (в 1 н. р-ре NaOH), −44° (в пиридине); плохо раств. в воде, хорошо – в метаноле, ацетоне, этилацетате и пиридине. В водном р-ре pK_a 4,3 и 9,1; с неорг. и орг. основаниями образует соли; соли щелочных металлов хорошо раств. в воде.

УФ спектр р-ра Н. сильно зависит от pH среды. Так, в 0,1 н. HCl максимум наблюдается при 324 нм (ε_λ 390), в 0,01 н. р-ре H_2SO_4 в этаноле – при 334 нм, в 1%-ном фосфатном буферном р-ре с pH 6 – при 238, 250, 290 и 304 нм, в 0,01 н. р-ре KOH в этаноле – при 311 нм, в 0,1 н. р-ре NaOH – при 230 нм.

Н. продуцируется S.griseus, S.griseoflavus, S.niveus, S.spheroides. Накапливается в культуральном фильтрате, из к-рого выделяется экстракцией амилацетатом. После отделения мицелия при pH 8 и подкисления до pH 6 Н. переводят в водный слой при pH 10, вновь экстрагируют амилацетатом при pH 6 и осаждают прибавлением ацетона и петролейного эфира. Н. очищают перекристаллизацией из водного ацетона или этанола, а также из смесей ацетона и этанола с петролейным эфиром.

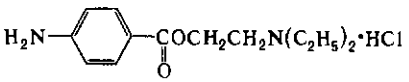
Количественно Н. определяют с помощью биол. методов анализа, спектрофотометрии (в виде окрашенного соед., образующегося в присут. трихлорхинонимина) и бумажной хроматографии. Н. – антибиотик, применяется при лечении пневмонии, разл. инфекций тканей легких и неск-рых др. заболеваниях.



Н. умеренно токсичен; $ЛД_{50}$ (мг/кг) для мышей 407–424 (внутривенно), 262–300 (внутрибрюшинно), 960–1100 (перорально).

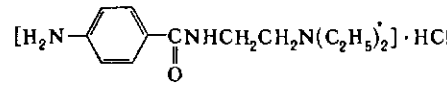
Лит.: Химия антибиотиков, 3 изд., т. 1, М., 1961, с. 531. *С. Е. Есипов.*

НОВОКАЙН (гидрохлорид β-диэтиламиноэтилового эфира *п*-аминобензойной к-ты), мол.м. 272,77; бесцв. кристаллы горького вкуса; раств. в воде (1 : 1) и этаноле (1 : 8), плохо – в хлороформе. В щелочной среде легко гидролизуется; в качестве стабилизатора используют 0,1 н. р-р HCl. Н. получают взаимод. этилового эфира *п*-аминобензойной к-ты с диэтиламиноэтанолом. В организме Н. относительно быстро гидролизуется, образуя исходные в-ва, к-рые фармакологически активны. *п*-Аминобензойная к-та – «фактор роста» бактерий, витаминоподобное в-во, тормозит действие сульфаниламидных препаратов. Диэтиламиноэтанол обладает умеренным сосудорасширяющим действием. Н. применяют как местноанестезирующее ср-во. При всасывании или введении в ток крови Н. уменьшает образование ацетилхолина и понижает возбудимость периферич. холинореактивных систем, оказывает блокирующее действие на вегетативные ганглии, уменьшает спазм гладкой мускулатуры, понижает возбудимость мышцы сердца и моторных зон головного мозга.



А. А. Букятяк, А. В. Мещеряков.

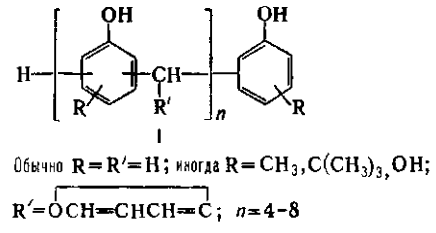
НОВОКАИНАМИ́Д [гидрохлорид 2-(N,N-диэтиламино)этиламида *п*-аминобензойной к-ты, прокаинамид, пронестил], мол.м. 271,79; бесцв. кристаллы; т.пл. 165–169 °C; хорошо раств. в воде и этаноле, плохо – в хлороформе, практически не раств. в диэтиловом эфире. Гигроскопичен. В водном р-ре pK_a 9,2 (20 °C). Хорошо всасывается из желудочно-кишечного тракта. Частично ацетилируется в печени с образованием активного метаболита – N-ацетилновокаинамида, а затем *п*-аминобензойной к-ты. В крови Н. более стоек, чем новокаин, т.к. значительно медленнее разлагается эстеразами плазмы крови. Из организма выделяется с мочой. Получают Н. конденсацией диэтиламиноэтиламина с хлорангидридом *п*-нитробензойной к-ты с послед. восстановлением образовавшегося диэтиламиноэтиламида этой к-ты в присут. никелевого катализатора; взаимод. этилового эфира *п*-аминобензойной к-ты с диэтиламиноэтиламином. Н. – антиаритмич. ср-во, оказывает также слабое местноанестезирующее действие.



Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 1, М., 1984, с. 403, Martindale W. H., The extra pharmacopoeia, 28 ed., L., 1982, p. 1380.

С. Д. Южаков.

НОВОЛА́ЧНЫЕ СМО́ЛЫ (новолаки), термопластичные фенольные смолы общей ф-лы I.



Получают поликонденсацией фенола (иногда его производных) с альдегидом (гл. обр. с формальдегидом) в кислой среде (кат. – соляная или щавелевая к-та, реже H_2SO_4) при 98–100 °C и избытке фенола. Ортоноволаки, в молекулах к-рых метиленовые мостики соединяют гл. обр. *орто*-положения соседних фенольных ядер, синтезируют в слабокислой среде (кат. – соли, оксиды или гидроксиды двухвалентных и переходных металлов). Из образовавшейся смолы в вакууме выпаривают лёгучие в-ва; расплавленную смолу охлаждают.

Н.с. – стеклообразные в-ва (куски, чешуйки, гранулы) от светло-желтого до темно-красного цвета; мол. м. 500–900; плотн. ок. 1,2 г/см^3; т. каплепад. 90–130 °C; содержат 1–7% своб. фенола; раств. в спиртах, кетонах, сложных эфирах, фенолах, водных р-рах щелочей. Смолы на основе *п-трет*-бутилфенола [см. *Алкил(арил)феноло-формальдегидные смолы*] и искусств. копалы раств. в маслах. Резорцино-альдегидные смолы раств. в воде; другие Н.с. в воде набухают и размягчаются. В отсутствие влаги Н.с. стабильны при хранении.

Отверждают Н.с. обычно при 150–200 °C в присут. гексаметилентетрамина (6–14%). Резорцино-формальдегидные смолы способны отверждаться без нагревания в присут. параформа. Отверждение Н.с. (особенно ортоноволаков) происходит быстрее, чем *резольных смол*, причем для ортоноволаков характерны наиб. скорость и глубина отверждения. Применяют Н.с. как связующее для пресспорошков общего назначения, оболочковых форм, абразивов, для произ-ва пенопластов, клеев и лаков. Подробнее см. *Феноло-альдегидные смолы, Резорцино-альдегидные смолы.*

Л. А. Кузьмина.

НО́МЕКС, см. *Термостойкие волокна.*

НОМЕНКЛАТУ́РА СТЕРЕОХИМИ́ЧЕСКАЯ (от лат. nomenclatura – перечень, список), предназначена для обозначения пространств. строения хим. соединений. Общий принцип Н.с. (правила ИЮПАК, раздел Е) состоит в том, что пространств. строение соед. обозначают префиксами, добавляемыми к назв., не изменяя этих назв. и нумерации в них (хотя иногда стереохим. особенности могут определять выбор между возможными альтернативными способами нумерации и выбор главной цепи).

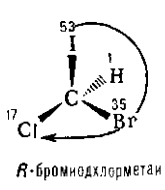
В основе большинства стереохим. обозначений лежит *правило последовательности*, к-рое однозначно устанавливает старшинство заместителей. Старшими считаются те из них, у к-рых с рассматриваемым хиральным (см. *Хиральность*) элементом (напр., асимметрич. атомом, двойной связью, циклом) непосредственно связан атом с бо́льшим атомным номером (см. табл.). Если эти атомы одинаковы

Возрастание старшинства заместителей при хиральном центре:

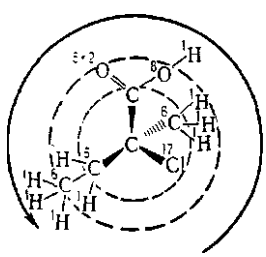
1. Водород -H
2. Метил - CH_3
3. Этил - C_2H_5
4. Пропил - C_3H_7
5. Бутил - C_4H_9
6. Пентил - C_5H_{11}
7. Гексил - C_6H_{13}
8. Изопентил - $(CH_2)_2CH(CH_3)_2$
9. Изобутил $CH_2CH(CH_3)_2$
10. Аллил - $CH_2CH{=}CH_2$
11. Неопентил $CH_2C(CH_3)_3$
12. 2-Пропинил - $CH_2C{\equiv}CH$
13. Бензил - $CH_2C_6H_5$
14. Изопропил - $CH(CH_3)_2$
15. Винил - $CH{=}CH_2$
16. *втор*-Бутил - $CH(CH_3)C_2H_5$
17. Циклогексил - C_6H_{11}
18. 1-Пропенил - $CH{=}CHCH_3$
19. *трет*-Бутил - $C(CH_3)_3$
20. Изопропенил - $C(CH_3){=}CH_2$
21. Этинил - $C{\equiv}CH$
22. Фенил - C_6H_5
23. *п*-Толил - $C_6H_4CH_3$
24. *п*-Нитрофенил - $C_6H_4NO_2$
25. *м*-Толил - $C_6H_4CH_3$
26. 3,5-Ксилил - $C_6H_3(CH_3)_2$
27. *м*-Нитрофенил - $C_6H_3NO_2$
28. 3,5-Динитрофенил - $C_6H_3(NO_2)_2$
29. 1-Пропинил - $C{\equiv}CCH_3$
30. *о*-Толил - $C_6H_4CH_3$
31. 2,6-Ксилил - $C_6H_3(CH_3)_2$
32. Тритил - $C(C_6H_5)_3$
33. *о*-Нитрофенил - $C_6H_4NO_2$
34. 2,4-Динитрофенил - $C_6H_4(NO_2)_2$
35. Формил - C(O)H
36. Ацетил - $C(O)CH_3$
37. Бензоил - $C(O)C_6H_5$
38. Карбокси - COOH
39. Метоксикарбонил - $COOCH_3$
40. Этоксикарбонил - $COOC_2H_5$
41. Бензилоксикарбонил - $COOCH_2C_6H_5$
42. *трет*-Бутоксикарбонил - $COOC(CH_3)_3$
43. Амино - NH_2
44. Аммонио - NH_3^+
45. Метиламино - $NHCH_3$
46. Этиламино - NHC_2H_5
47. Фениламино - NHC_6H_5
48. Ацетиламино - $NHC(O)CH_3$
49. Бензоиламино - $NHC(O)C_6H_5$
50. Бензилоксикарбониламино - $NHC(O)OCH_2C_6H_5$
51. Диметиламино - $N(CH_3)_2$
52. Диэтиламино - $N(C_2H_5)_2$
53. Триметиламмонио - $N^+(CH_3)_3$
54. Фенилазо - $N{=}NC_6H_5$
55. Нитрозо - NO
56. Нитро - NO_2
57. Гидрокси - OH
58. Метокси - OCH_3
59. Этокси - OC_2H_5
60. Бензилокси - $OCH_2C_6H_5$
61. Феноксн - OC_6H_5
62. Формилокси - $OC(O)H$
63. Ацетокси $OC(O)CH_3$
64. Бензоилокси - $OC(O)C_6H_5$
65. Метилсульфинилокси - $OS(O)CH_3$
66. Метилсульфонилокси - $OS(O_2)CH_3$
67. Фтор - F
68. Меркапто - SH
69. Метилтио - SCH_3
70. Метилсульфинил - $S(O)CH_3$
71. Метилсульфонил - $S(O_2)CH_3$
72. Сульфо - $S(O_2)OH$
73. Хлор - Cl
74. Бром - Br
75. Йод - I

по старшинству, то рассматривают «второй слой», в к-рый входят атомы, связанные с атомами «первого слоя», и т.д., до появления первого различия: номера атомов, связанных двойной связью, при определении старшинства удваивают.

Наиб. общий подход к обозначению конфигурации энантиомеров – использование *R,S*-системы. Обозначение *R* (от лат. rectus – правый) получает тот из энантиомеров, в к-ром при рассмотрении модели со стороны, противоположной младшему заместителю, старшинство остальных заместителей падает по часовой стрелке. Падение старшинства против часовой стрелки соответствует *S*-обозначению (от лат. sinister – левый) (рис. 1).



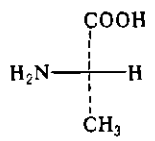
R-бромоднохлорметан



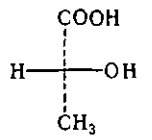
S-2-хлор-2-метилмасляная кислота

Рис. 1. Схема для определения старшинства заместителей в органических соединениях.

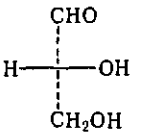
Для углеводов, α-гидроксикислот, α-аминокислот широко используют также D,L-систему, основанную на сравнении конфигурации рассматриваемого асимметрич. центра с конфигурацией соответствующего энантиомера глицеринового альдегида. При рассмотрении проекционных *Фишера формул* расположение групп OH или NH_2 слева обозначается символом L (от лат. laevus – левый), справа – символом D (от лат. dexter – правый):



L-, или *S*-Аланин

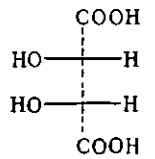


D-, или *R*-Молочная кислота

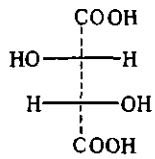


D-, или *R*-Глицериновый альдегид

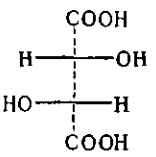
σ-Диастереомеры (классич. диастереомеры) в простейших случаях обозначают как мезо- и рацемические формы либо *эритро*- и *трео*-формы:



Мезовинная кислота

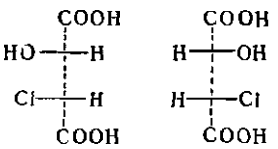


L-Винная кислота

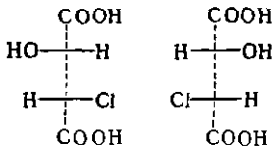


D-Винная кислота

Рацемическая винная кислота

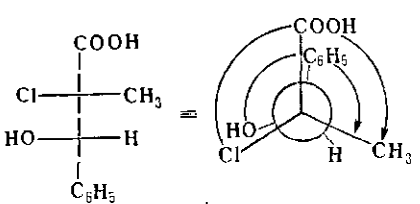


эритро-Хлоряблочная к-та

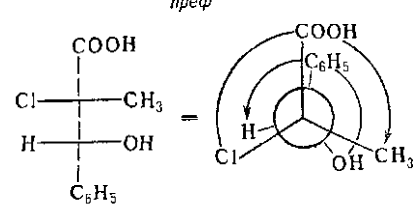


трео-Хлоряблочная к-та

Для сложных структур, когда все шесть заместителей двух асимметрич. центров различны, предложены др. системы. Напр., *преф, парф* (pref, parf)-обозначения основаны на рассмотрении порядка падения старшинства (по правилу последовательности) в *Ньюмена формулах*: при одинаковом направлении падения – *преф* (англ. priority reflective), при противоположном – *парф* (англ. priority antireflective). Напр.:



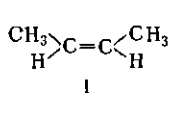
преф



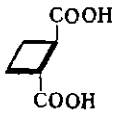
парф

Для описания пространств. строения соед. со связью C=C, а также циклических в случаях, исключающих разночтения, употребляют обозначения *цис* и *транс* (одинаковые или родственные заместители расположены соотв. но одну и по разные стороны плоскости двойной связи или цикла),

напр. *цис*-2-бутен (ф-ла I), *транс*-циклобутан-1,2-дикарбоновая к-та (II).

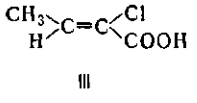


I

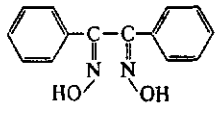


II

Такие обозначения становятся неоднозначными для алкенов типа *abC=Cde*, оксимов, азометиноов. В этих случаях применяют *Z, E*-номенклатуру [старшие заместители при двойной связи расположены соотв. по одну (*Z*, от нем. zusammen – вместе) и по разные (*E*, от нем. entgegen – напротив) стороны плоскости двойной связи], напр. (*Z*)-2-хлор-2-бутеновая к-та (III), (*E,E*)-бензилдиоксим (IV).

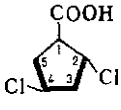


III



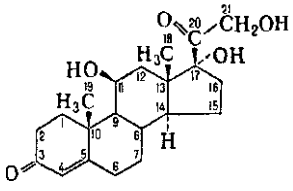
IV

При наличии трех и более заместителей в молекуле алицикличн. или насыщ. гетероцикличн. соединения используют *r,c,t*-номенклатуру. Один из заместителей выбирают за «опорный» – *r* (референтный, от англ. reference). Для заместителей, лежащих по одну сторону плоскости цикла с опорным атомом, используют обозначение *c* (от cis – *цис*), для заместителей по др. сторону плоскости цикла – *t* (от trans – *транс*), напр. *t*-2-*c*-4-дихлорциклопентан-*r*-1-карбоновая к-та (V).



V

В ряду стероидов обозначение пространств. расположения заместителей делается на основе условной плоской ф-лы. Заместители, удаленные от наблюдателя, обозначают α, приближенные к наблюдателю – β. Напр., 11β,17α,21-тригидрокси-4-прегнен-3,20-дион (гидрокортизон, VI).



VI

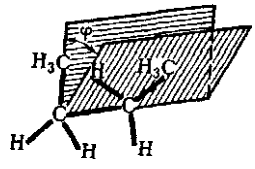
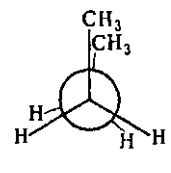
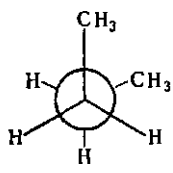


Рис. 2. Диэдральный угол.

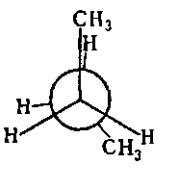
Для обозначения конформаций молекулы указывают величину диэдрального (двугранного) угла φ между двумя старшими заместителями при связи C—C (рис. 2), к-рый отсчитывают по часовой стрелке и выражают в условных единицах (одна единица равна 60°), либо используют словесные обозначения расположения старших заместителей в ф-лах Ньюмена (рис. 3).



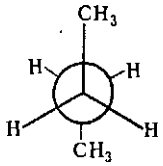
Синпериплапиарный (*sp*)*, φ^0, цисоидный, *цис*, эклиптический, полностью заслоненный



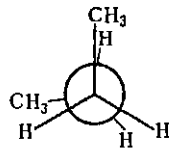
+Синклинальный (+*sc*)*, φ^1, скошенный, *гош*, шахматный



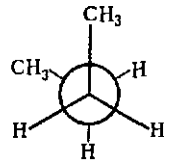
+Антиклинальный (+*ac*)*, φ^2, частично заслоненный



Антиперипланарный (*ap*)*, φ^3, трансоидный, *транс*, *анти*



–Антиклинальный (–*ac*)*, φ^6, частично заслоненный



–Синклинальный (–*c*)*, φ^5, скошенный, шахматный

Рис. 3. Обозначения конформеров бутана (звездочкой отмечены рекомендуемые правилами ИЮПАК).

Лит.: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т.3, полутом 2, М., 1983, с. 5–118; Новради М., Стереохимия. Основные понятия и приложение, пер. с англ., М., 1984. *В. М. Потапов, М. А. Федоровская.*

НОМЕНКЛАТУ́РА ХИМИ́ЧЕСКАЯ – совокупность названий индивидуальных хим. в-в, их групп и классов, а также правила составления этих названий.

Номенклатура органических соединений. Первоначально орг. соед. получали тривиальные (несистематические) названия. Они отражали, напр., прир. источник в-ва (муравьиная к-та, винная к-та, мочевина, кофеин, молочный сахар), особенно заметные св-ва (пикриновая к-та, какодил, гремучая к-та, свинцовый сахар), способы получения (пирогаллол, серный эфир), имя открывшего ученого (кетон Михлера, углеводород Чичибабина). Подобные назв. никак не связаны с хим. природой в-ва. В научной номенклатуре (Н.) орг. соед. необходимо указывать как состав в-ва, так и отражать в назв. его строение, отличное от строения др. изомеров. Задача составления таких назв. решалась всегда в тесной связи с господствующими теоретич. представлениями.

В нач. 19 в., когда в орг. химии были распространены дуалистич. представления Й. Берцелиуса (теория радикалов), появились такие назв., как хлористый бензоил, окись мезитила. С середины столетия в назв. орг. соед. стали отражаться представления теории типов; эти назв. составили первую обширную систему научной Н. орг. соед., т. наз. рациональную Н., к-рая под названием радикально-функциональной Н. входит составной частью в совр. правила.

В 1892 на Международном хим. конгрессе в Женеве была принята Женевская Н., фундаментом к-рой явилась бутлеровская теория хим. строения. Женевская Н. – первый вариант заместительной Н., в к-рой молекулы соед. рассматриваются как продукты замещения атомов Н в молекулах углеводородов на разл. др. атомы или группы – нефункциональные заместители, функц. группы (оба типа заместителей объединяются теперь под названием характеристич. групп). Принципы заместительной Н. получили развитие в Льежских правилах (1930), а затем и в современной Н., разрабатываемой международной комиссией по Н. орг. соединений Международного союза теоретич. и прикладной химии (ИЮПАК).

Для составления и расшифровки назв. необходимо пользоваться общепринятыми правилами, однако в то же время Н. не может существовать вне национального языка, в отрыве от его законов. Переплетение международного и национального начал в Н. приводит к тому, что назв. хим. соед. не могут быть формально переведены с одного языка на другой – они должны быть адаптированы и принять соответствующую языковую форму.

Строение молекул орг. соед. выражают при помощи сложных слов-названий, включающих след. фрагменты:

а) обозначение углеродных цепей C_n: C – «мет», C_2 – «эт», C_3 – «проп», C_4 – «бут», C_5, ... – корни греч. числительных – «пент», «гекс», «гепт», «окт» и т. д.;

б) обозначения боковых цепей – углеводородных радикалов – состоят из приведенных выше названий углеродных цепей и окончания «ил» (метил, этил, пропил и т.д.);

в) обозначение характера связей между атомами (степени насыщенности): «ан» – насыщенная цепь, «ен» – двойная связь, «ин» – тройная связь;

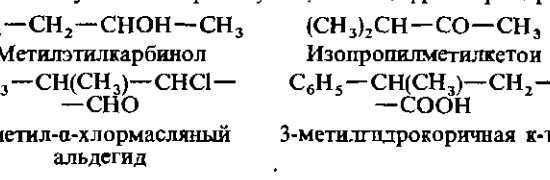
г) обозначение характеристич. групп, причем одну и ту же группу называют по-разному в зависимости от способа построения назв., а также от того, является ли она старшей (стоит в суффиксе) или младшей (стоит в префиксе);

д) умножающие префиксы – «ди», «три», «тетра» и их модифицир. формы («*бис*», «*трис*» и т.д.), указывающие число одинаковых структурных элементов;

е) локанты – цифры или буквы, указывающие порядок сочленения составных частей структурной ф-лы;

ж) разделительные знаки (дефисы, запятые, точки, скобки).

При использовании рациональной Н. назв. орг. сод. строятся на основе простого (не обязательно первого) члена гомологич. ряда с указанием заместителей; в качестве локантов используют либо греч. буквы, либо цифры. Примеры:



Метилэтилкарбинол | Изопропилметилкетон

β-метил-α-хлормасляный альдегид | 3-метилгидрокоричная к-та

Принципы радикально-функциональной Н. особенно часто используют в назв. сложных карбо- и гетероциклич. соед. (терпены, стероиды, алкалоиды), напр. 2-гидроксиметиленментан, 2-дезоксирибоза. Чтобы построить ф-лы по таким назв., надо помнить структуры родовых в-в, положеиных в основу названий. Это очевидное неудобство рациональной Н. Другой ее недостаток – сложность, а иногда и просто невозможность построить назв. усложненных структур.

Главное место в современной Н. орг. соед. занимает заместительная Н. При составлении назв. по Н. ИЮПАК (как и при переводе назв. в структурную ф-лу) последовательно выполняют след. правила: 1) находят осн. характеристич. группу (см. табл.) и выбирают для нее обозначение в суффиксе.

КЛАССЫ СОЕДИНЕНИЙ И НАЗВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
(перечислены в порядке понижающегося старшинства)

Класс	Формула	Названия групп	
		в префиксе	в суффиксе
Катионы	–	оксо	олий
Карбоновые к-ты	—COOH	карбокси	карбоновая к-та
	—(C)OOH*	–	овая к-та
Сульфоновые к-ты	$—SO_3H$	сульфо	сульфоновая к-та
Амиды	$—CONH_2$	карбамоил	карбоксамид
	$—(C)ONH_2$	–	амид
Нитрилы	—C≡N	циано	карбонитрил
	—(C)≡N	–	нитрил
Альдегиды	—CHO	формил	карбальдегид
	—(C)HO	оксо	аль
Кетоны	>(C)=O	оксо	он
Спирты, фенолы	—OH	гидрокси	ол
Тиолы	—SH	меркапто	тиол
Амины	$—NH_2$	амино	амин
Простые эфиры**	—OR	алкокси, арокси	–
Галогенопроизводные	—F***,	фторо,	–
	—Cl***,	хлоро,	–
	—Br***,	бромо,	–
	—I***	иодо	–
Нитрозосоединения	—NO	нитрозо	–
Нитросоединения	$—NO_2$	нитро	–
Диазосоединения	$—N_2$	диазо	–
Азиды	$—N_3$	азидо	–

* Здесь и далее атом углерода, заключенный в скобки, включается в назв. исходного соединения (напр., CH_3CH_2COOH – пропановая к-та). ** Характеристич. группы простых эфиров и всех послед. классов перечисляются в префиксах по алфавиту, старшинства для них нет. *** В отечеств. литературе соединительную гласную «о» опускают (хлор, фтор, бром, иод).

2) Выявляют и называют родовую структуру (осн. цепь, осн. циклич. структуру), к к-рой примыкает осн. характеристич. группа. В необходимых случаях при этом руководствуются след. старшинством структурных фрагментов (перечисляются в порядке падения старшинства): другие характеристич. группы в порядке падения старшинства, двойная связь, тройная связь, другие префиксные заместители в алфавитном порядке.

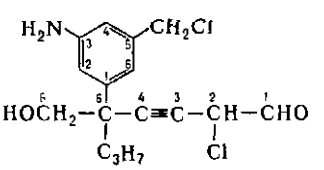
3) Определяют степень насыщенности, используя для ее указания суффиксы «ан», «ен», «ин», а в карбо- и гетероциклич. рядах в определенных случаях – также префиксы «*дигидро*», «*тетрагидро*» и т.д.

4) Устанавливают характер имеющихся заместителей (боковые цепи, младшие характеристич. группы) и располагают их обозначения в алфавитном порядке в префиксной части названия.

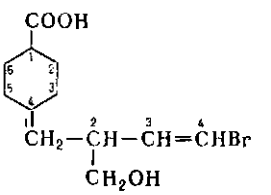
5) Определяют умножающие префиксы, имея в виду, что они не учитываются при алфавитном размещении префиксов.

6) Проводят нумерацию родовой структуры, придавая главной характеристич. группе наименьший из возможных номеров. Локанты ставят перед назв. родовой структуры (напр., 2-бутанол), перед префиксами (напр., 2-хлорпропилбензол) и после или перед суффиксами (по правилам ИЮПАК перед суффиксом), к к-рым они относятся (напр., 3-гексен-2-он, 3-гексенон-2).

7) Составляют назв. из выше указанных компонент, используя необходимые разделительные знаки. Напр., при формировании назв. соед. ф-лы I–5-(3-амино-5-хлорметилфенил)-6-гидрокси-5-пропил-2-хлор-3-гексиналь – выделяются след. составные части: осн. характеристич. группа – альдегид (аль); родовая структура – цепь C_6 (гекс); степень насыщенности – тройная связь (ин); заместители – гидроксил (гидрокси), пропил, хлор и замещенный фенил (3-амино-5-хлорметилфенил). Назв. соед. II – 4-(4-бром-2-гидроксиметил-3-бутенил)-1-циклогексанкарбоновая к-та – включает след. фрагменты: карбоновая к-та (осн. группа), циклогексан (родовая структура), бутенил (боковая цепь C_4 с двойной связью), бром, гидроксиметил (заместителя в боковой цепи C_4).

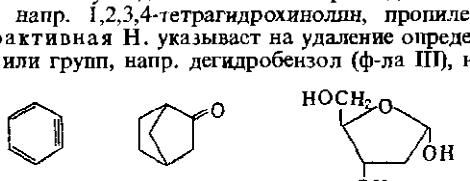


I

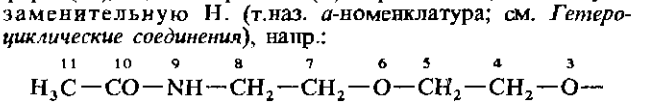


II

Наряду с заместительными назв. правила ИЮПАК допускают возможность применения и др. типов Н. Так, при использовании аддитивной (присоединительной) Н. к назв. осн. части молекулы добавляют назв. присоединенных к ней атомов, напр. 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, пропиленоксид. Субстрактивная Н. указывает на удаление определенных атомов или групп, напр. дегидробензол (ф-ла III), норкамфора (IV), 2-дезоксирибоза (V). Кроме того, используют заменительную Н. (т.наз. *а*-номенклатура; см. *Гетероциклические соединения*), напр.:

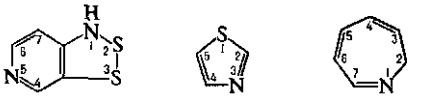


III | IV | V



$—CH_2—COOH$ – 10-оксо-3,6-диокса-9-азаундекановая к-та,

соед. VI – 2,3-дитиа-1,5-диазаиндан; Н. конденсированных систем, в к-рой с помощью соединит. буквы «о» указывают слияние двух циклов в систему с неск. общими атомами, напр. бензофуран; номенклатура Ганча – Видмана для гетероциклич. систем, в к-рой назв. образуется из префиксов, указывающих природу гетероатома, и суффикса, зависящего от числа звеньев в кольце, напр. 1,3-тиазол (ф-ла VII),



VI VII VIII

2*H*-азепин (VIII); конъюнктивную (объединительную), если циклич. система связана через атом С или N с атомом С алифатич. цепи, несущей главную группу, напр. 2-нафталинуксусная к-та. *В. М. Потапов.*

Номенклатура неорганических соединений. В основе назв. неорг. в-в лежат рус. назв. хим. элементов (см. *Периодическая система химических элементов, Элементы химические*), к-рые в большинстве случаев совпадают с латинскими. Исключениями являются корни иноязычных назв. «антимон» (сурьма), «аргент» (серебро), «арс» или «арсин» (мышьяк), «аур» (золото), «гидр» (водород), «карб» или «карбон» (углерод), «купр» (медь), «манган» (марганец), «меркур» (ртуть), «нитр» (азот), «окс» или «оксиген» (кислород), «плюмб» (свинец), «сил», «силиц» или «силик» (кремний), «станн» (олово), «стиб» (сурьма), «сульф» или «тио» (сера) и «ферр» (железо). Примеры: антимонид, карбид, карбонат, силан, силицид, силикат, стибин; исключения: назв. «азид» и «озонид». Для соединения Xe, Mo и P используют усеченные корни рус. назв. (перксенат, молибдат, фосфид). Производные изотопов водорода называют, используя корни «дейтер» или «дейтерио» и «трит» или «тритио».

В ф-лах хим. соед. обычно первым указывают электроположит. элемент или катион, а затем электроотрицательный или анион, напр. NaCl, $Al_2(SO_4)_3$. Стехиометрич. соотношения в ф-лах, как правило, выражают целыми числами, а сами ф-лы дают без учета степени ассоциации соединений.

Название соед. дают двумя словами: электроотрицат. элемент или анион и электроположит. элемент или катион. Назв. электроотрицат. части соед. образуют с помощью суффиксов «ид» или «ат», назв. электроположит. части дают в родительном падеже. В случае необходимости используют числовые префиксы «гемн», «моно» (обычно опускают), «сескви», «ди», «три», «тетра» и т.д., а когда возможно неоднозначное понимание – умножающие числовые префиксы «*бис*», «*трис*», «*тетракис*» или в скобках после назв. элемента (чаще всего металла) указывают римскими цифрами степень его окисления. Примеры: NaCl – хлорид натрия, $K_2[ZrF_6]$ – гексафторцирконат калия, $SiCl_4$ – тетрахлорид кремния, CrO_3 – триоксид хрома, оксид хрома(VI), P_2O_5 – оксид фосфора(V).

Традиц. назв. нек-рых бинарных соед. и комплексных соед., не содержащих внеш. сферы, дают в одно слово, напр.: NH_3 – аммиак, SiH_4 – силан, $Ni(CO)_4$ – тетракарбонилникель.

Простые в-ва наз., как правило, апалогично хим. элементам. Чтобы различить число атомов в молекуле, используют прилагательные «атомный», «молекулярный» и традиц. назв., напр.: H – атомный водород, O_2 – молекулярный кислород, S_n – аморфная сера, P_4 – белый фосфор, O_3 – озон.

Заряд ионов показывают надстрочным индексом в ф-ле, назв. анионов образуют, добавляя суффикс «ид», напр.: Na^+ – натрий, катион натрия, Fe^{2+} – катион железа(II), железо(II), H^- – гидрид-ион, F^- – фторид-ион, O^{2-} – оксид-ион, S^{2-} – сульфид-ион. Нек-рые распространенные ионы имеют традиц. назв.: O_2^+ – диоксигенил, катион диоксигенила, C_2^{2-} – ацетиленид-ион, N_3^- – азид-ион, O_3^- – озонид-ион, O_2^- – надпероксид-ион, O_2^{2-} – пероксид-ион.

Предложено также называть простые в-ва и ионы, указывая число атомов и заряд ионов, напр.: O_2 – дикислород, O_3 – трикислород, S_8 – октасера, P_n – полифосфор, Hg_2^{2+} – катион диртути(2+), I_3^- – триодид(1–)-ион.

При составлении хим. ф-л бинарных соед. учитывают, что электроотрицательность неметаллов увеличивается в ряду Rn, Xe, Kr, B, Si, C, As, P, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, N, O, F, напр.: B_4C – карбид бора, Cl_2O – гемиоксид хлора, оксид хлора(I), NO – оксид азота, OF_2 – дифторид кислорода, $SiCl_4$ – тетрахлорид кремния. Исключение из общих правил среди галогенидов составляют HF, HCl, HBr и HI, сохранившие традиц. назв. – фтористый, хлористый, бромистый и иодистый водород. Р-ры этих в-в в воде называют фтористо-, хлористо- (соляной), бромисто- и иодистоводородной к-тами, азеотропную смесь $HF–H_2O$ – плавиковой к-той.

Среди оксидов исключениями являются H_2O – вода, соед. с ионами O_2^{2-} – пероксиды и O_3^- – озониды. Мн. гидриды называют, прибавляя суффиксы «ан» или «ин»: BH_3 – боран, SiH_4 – силан, SnH_4 – станнан, PH_3 – фосфин, AsH_3 – арсин, SbH_3 – стибин. Для обозначения числа атомов H используют числовые префиксы или скобки: B_2H_6 – диборан, диборан(6), Si_3H_8 – трисилан(8), B_5H_9 – пентаборан(9), B_5H_{11} – пентаборан(11). Исключениями среди нитридов являются NH_3 – аммиак, N_2H_4 – гидразин, HN_3 – азидоводород, среди сульфидов – H_2S – сероводород, H_2S_2 – дисульфан, H_2S_3 – трисульфан и т.п. Это же относится к H_2Se – селеноводород, H_2Te – теллуроводород и р-рам H_2S, H_2Se, H_2Te в воде – сероводородная, селеноводородная и теллуроводородная к-ты. Назв. интерметаллидов, кроме простейших, повторяют их ф-лы, напр.: $SmCo_5$ – самарий-кобальт-пять.

Многие бинарные соед. в действительности являются комплексными, что обусловливает двойственность их названия: NiF_3 или $Ni[NiF_6]$ – трифторид никеля, гексафторникелат(IV) никеля(II).

Псевдобинарные соед. включают псевдогалогениды (ионы к-рых образованы устойчивыми атомными группами, напоминающими по св-вам галогены), гидроксиды и др., напр.: $Fe(CN)_2$ – дицианид железа, цианид железа(II), NaOH – гидроксид натрия. Назв. соед. с ионами NH_2^+ (амид) и NH^+ (имид) образуются особо: NH_2Cl – хлорамин, NHI_2 – иодимид.

Кислородсодержащие к-ты называют по традиционной рус. Н. путем присоединения к корню рус. назв. хим. элемента окончания «ная», «овая», «евая» (высшая или единств. степень окисления элемента), «новатая» (промежут. степень), «(ов)истая» и «новатистая» (низшая степень), напр.: H_2SO_4 – серная, $HMnO_4$ – марганцовая, H_2GeO_3 – германиевая, $HClO_3$ – хлорноватая, $HClO_2$ – хлористая, HNO_2 – азотистая, HClO – хлорноватистая к-та. Традиционные названия сохраняются и для др. к-т, напр.: H_2CO_3 – угольная, $HAuCl_6$ – золотохлористоводородная, HBF_4 – борофтористоводородная, H_2SiF_6 – кремнефтористоводородная, HSO_3Cl – хлорсульфоновая. К-ты, образованные переходными металлами, наз. с указанием степени их окисления: $HReO_4$ – рениевая(VII), H_2ReO_4 – рениевая(VI), $HReO_3$ – рениевая(V). К-ты с элементом водной и той же степени окисления, но содержащие разл. формальное кол-во воды, различают префиксами «орто» (большое кол-во) или «мета» (малое кол-во), напр.: H_3AsO_3 – ортомышьяковистая, $HAsO_2$ – метамышьяковистая к-та.

Средние соли называют, сочетая назв. аниона и катиона. Если элемент, образующий анион, имеет разл. степени окисления, то для высшей и низшей из двух при использовании традиционных назв. применяют суффиксы «ат» и «ит» (Na_2SeO_4 – селенат, Na_2SeO_3 – селенит), при наличии трех степеней окисления для низшей используют префикс «гипо» и суффикс «ит» ($NaNO_2$ – нитрит, $Na_2N_2O_2$ – гипонитрит натрия); при четырех разл. степенях окисления для высшей применяют префикс «пер» и суффикс «ат» ($KClO_4$ – перхлорат, $KClO_3$ – хлорат калия). Во всех остальных случаях для назв. аниона используют суффикс «ат» и указывают степень окисления анионообразующего элемента римскими

цифрами в скобках [арсенат(III), арсенат(V), феррат(II), феррат(III)]. В назв. солей могут сохраняться префиксы «орто», «мета» и др.

Кислые и основные соли содержат в назв. префикс соотв. «гидро» или «гидроксо»: $KHSO_4$ – гидросульфат калия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия, KH_2F_3 – дигидротрифторид калия, $K[Au(OH)_4]$ – тетрагидроксоаурат(III) калия, $Fe(OH)NO_3$ – гидроксонитрат железа(II), $Cu_2(OH)_2CO_3$ – дигидроксокарбонат меди(II).

Оксо-, пероксо- и тиосоли содержат соответствующие префиксы: $TiO(NO_3)_2$ – оксонитрат титана, $ZrOCl_2$ – оксохлорид циркония, $K_4P_2O_5$ – пероксодифосфат калия, $Na_2S_2O_3$ – тиосульфат натрия.

Мн. ионы и радикалы имеют специфич. названия: CO – карбонил, NO – нитрозил, NO_2 – нитрил, PO – фосфорил, SO – тионил (сульфинил), SO_2 – сульфурил (сульфонил), S_2O_5 – дисульфурил, VO^{2+} – ванадил, UO_2^{2+} – уранил (аналогично для трансурановых элементов), ClO – хлоросил, ClO_2 – хлорил, ClO_3 – перхлорил (*аналогично для брома и иода*). Обычно они включаются в назв., состоящее из одного слова, напр.: COF_2 – карбонилфторид, UO_2SO_4 – уранилсульфат.

Многоатомные простые соед., к к-рым относят смешанные галогениды, оксо- и тиогалогениды, а также аналогичные соед., записывают и называют в порядке возрастания электроотрицательности, напр.: $NbCl_2F_3$ – дихлоротрифторид ниобия, $WOCl_4$ – оксотетрахлорид вольфрама, WSF_4 – тиотетрафторид вольфрама. Реже используют назв. типа «дихлорид-трифторид ниобия», «оксид-тетрахлорид вольфрама». Соед., содержащие кристаллизац. воду, называют гидратами, напр.: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – декагидрат карбоната натрия.

Полиморфные модификации обозначают греч. буквами, реже латинскими буквами или римскими цифрами. При этом, как правило, букву α относят к высокотемпературной модификации, напр.: α-Fe (α-модификация железа, α-железо), β-WO_3 (β-триоксид вольфрама), S_p (р-сера). Для обозначения аморфного состояния используют латинскую букву *a*: *a*-Si (аморфный кремний). О Н. комплексных соед. см. *Координационные соединения*.

Лит.: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, пер. с англ., т. 1–4, М., 1979–85; Кан Р., Дермер О., Введение в химическую номенклатуру, пер. с англ., М., 1983; Основы номенклатуры неорганических веществ, М., 1983; «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева». 1985, т. 29, № 3 (спец. №); Бокий Г. Б., Голубкова Н. А., Введение в номенклатуру ИЮПАК, М., 1989.

Э. Г. Раков.

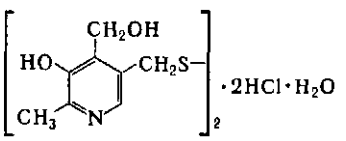
НОНАНА́ЛЬ (ниниловый альдегид, пеларгоновый альдегид) $CH_3(CH_2)_7CHO$, мол.м. 142,24; бесцв. или желтоватая жидкость с пронизывающим сладковатым запахом, при большом разведении приобретает запах розы и апельсина; т.пл. 5–7 °С, т.кип. 190–192 °С, 95,5 °С 23 мм рт.ст.; d_4^{22} 0,828; n_D^{20} 1,4273; давление пара (20 °С) 35,4 Па; раств. в этаноле и др. орг. р-рителях, не раств. в воде. Н. обладает всеми св-вами *альдегидов*. Идентифицируют в виде семикарбазона (т.пл. 101,5 °С) и 2,4-динитрофенилгидразона (т.пл. 106–107 °С). Содержится в небольшом кол-ве в розовом, мандариновом и нек-рых др. эфирных маслах. Получают Н. каталитич. дегидрированием нонилового спирта. Используют как компонент парфюм. композиций с цветочным запахом и пищ. ароматизаторов, а также в орг. синтезе. Т.всп. 72 °С.

Л. А. Хейфиц.

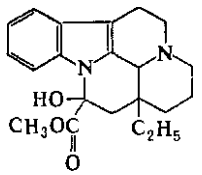
НООТРО́ПНЫЕ ПРЕПАРА́ТЫ (*ноотропы*) (от греч. nóos – разум и tróros – поворот, направление), лек. в-ва, избирательно стимулирующие ф-ции головного мозга и повышающие энергетич. потенциал организма.

Н.п. способны ускорять процессы обучения, улучшать память и умственную деятельность, повышать устойчивость мозга к воздействию гипоксии, травмы, интоксикации и т.д., облегчать процессы межполушарной передачи информации, усиливать контроль коры головного мозга над подкорковыми структурами. Исторически первым представителем этой группы лек. в-в является *пирацетам*, обладающий всеми перечисл. св-вами. Остальные препараты проявляют лишь нек-рые из этих св-в.

В качестве Н.п. применяют также *ацефен* (меклофеноксат), энцефабол (пиридитол, ф-ла I), кавинтон (винпоцетин; II), *оротовую кислоту*, этимизол (см. *Аналептические средства*), γ-аминомасляную к-ту (ГАМК; аминалон NH_2CH_2—CH_2CH_2COOH) и ее производные – *натрия оксибутират*, пантогам (кальциевая соль D-(+)-гомопантотеновой к-ты, $[HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)C(O)NHCH_2CH_2CH_2COO]_2Ca$) и др.



I



II

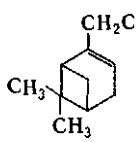
Механизмы действия Н.п. различны. Так, пирацетам влияет на обменные процессы и кровообращение в мозге, увеличивает активность ферментов дыхательной цепи, стимулирует синтез РНК и белка; производные ГАМК активируют синтез нуклеотидов, белка и АТФ, выброс соматотропного гормона; оротовая к-та активирует синтез пиримидиновых оснований; кавинтон угнетает фосфодиэстеразу, способствует накоплению циклич. аденозинмонофосфата (цАМФ) и утилизации глюкозы. Нек-рые Н.п. проявляют специфич. эффекты. Напр., ацефен замедляет процесс старения путем подавления пероксидного окисления полиненасыщ. липидов и замедления образования пигмента липофусцина; кавинтон расслабляет гладкие мышцы мозговых сосудов, препятствует слипанию (агрегации) тромбоцитов.

Н.п., гл. обр. пирацетам, ацефен и кавинтон, применяют в психоневрологич. и реаниматологич. практике для лечения разл. заболеваний, связанных с нарушением обеспечения мозговой ткани кислородом, энергетич. и пластич. ресурсами. Кавинтон используют также для лечения сосудистых поражений зрительного и слухового аппарата.

Лит.: Бородкин Ю. С., Крауз В. А., Фармакология краткосрочной памяти, М., 1978; Островская Р. У., Трофимов С. С., «Бюллетень экспериментальной биологии и медицины», 1984, № 2, с. 170–72; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 1, Минск, 1987, с. 101–10; Yonkov D. [a.o.], «Psychopharmacology», 1981, v. 73, № 4, p. 399–403.

Р. У. Островская.

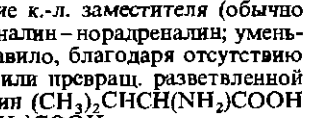
НОПО́Л [2-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметилбицикло[3.1.1.]-гепт-2-ен, нопинол], мол.м. 166,26; бесцв. или желтоватая вязкая жидкость с древесным запахом; т.кип. 220 °С, 117,5 °С/16 мм рт.ст.; d_4^{20} 0,964–0,969; n_D^{20} 1,4920–1,4935; $[\alpha]_D^{25}$ – 36,5°; раств. в этаноле, эфирных маслах и др. орг. р-рителях, не раств. в воде. Идентифицируют Н. в виде 3,5-динитробензоата (т.пл. 68–68,5 °С), *п*-нитробензоата (т.пл. 69,5–70 °С) или кислого фталата (т.пл. 79–80 °С). При нагревании Н. легко изомеризуется. Получают конденсацией β-пинена с CH_2O. Применяют для составления парфюм. композиций.



Л. А. Хейфиц.

НОР..., составная часть нек-рых тривиальных назв. орг. соед., обозначающая *отсутствие* к.-л. *заместителя* (обычно метильной группы), напр. адреналин – норадреналин; уменьшение размеров цикла (как правило, благодаря отсутствию одной из метиленовых групп) или превращ. разветвленной цепи в нормальную, напр. валин $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$ и норвалин $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$.

НОРАДРЕНАЛИ́Н [4-(2-амино-1-гидроксиэтил)пирокатехин, артеренол, норэпинефрин], мол.м. 169,18; бесцв. кристаллы. Для (*R*)-изомера т.пл. 216,5–218 °С (с разл.), $[\alpha]_D^{25}$ – 37,5° (водный р-р HCl); для (*R, S*)-изомера т.пл. 191 °С. Н. хорошо раств. в разб. соляной к-те, раств. в этаноле и диэтиловом эфире, не раств. в неполярных орг. р-рителях.



На воздухе под действием света Н. темнеет. При взаимод. с $FeCl_3$ образует соед. изумрудно-зеленого цвета (окраска

меняется на вишнево-красную при добавлении к этому в-ву NH_3). Вступает в р-ции характерные для пирокатехинов (напр., окисляется до производного *о*-хинона).

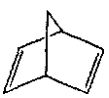
(*R*)-Н.–гормон мозгового слоя надпочечников человека и животных [(*S*)-изомер значительно менее активен]; участвует в передаче нервных импульсов в периферич. нервных окончаниях и синапсах центр. нервной системы; воздействует как α_1-адреномиметик (см. *Адреномиметические средства*) на адренэргич. рецепторы мышц кровеносных сосудов, вызывая их сужение (более сильное, чем *адреналин*), что приводит к повышению артериального давления. По сравнению с адреналином слабее стимулирует сокращение сердца, значительно слабее расслабляет мускулатуру бронхов, меньше влияет на обмен в-в (не повышает уровень глюкозы в крови).

В организме Н. образуется из дофамина (см. *Катехоламины*) и является предшественником адреналина. Рацемат Н. можно синтезировать конденсацией пирокатехина с хлорацетилхлоридом с послед. аминированием и восстановлением карбонильной группы.

В виде гидротартрата (т.пл. 100–106 °С) Н. используют как лек. ср-во гл. обр. для повышения артериального давления.

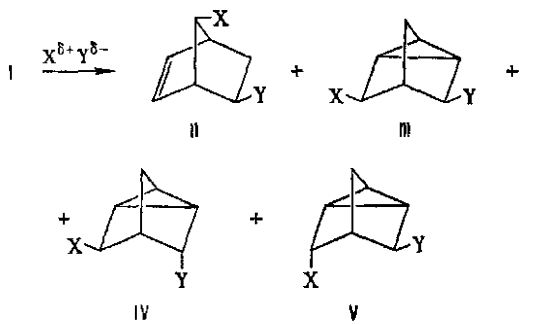
Лит. см. при ст. *Адреналин*.

НОРБОРНАДИЕ́Н (бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен, ф-ла I), мол.м. 92,2; бесцв. жидкость; т.пл. –19,1 °С, т.кип. 89,5 °С; d_4^{20} 0,9064; n_D^{20} 1,4702; $\Delta H^0_{обр}$ (газ) –240,16 кДж/моль; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Н.–бициклич. напряженный диен, обладает высокой реакц. способностью.



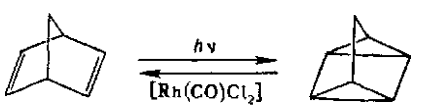
I

Каталитич. гидрирование Н. приводит последовательно к норборнену и норборнану. При нагревании Н. изомеризуется в циклогептатриен (тропилиден). Для Н. характерны разл. типы перегруппировок в р-циях электроф. и радикального присоединения, напр. перегруппировка Вагнера–Мерервейна с образованием соед. ф-лы II (см. *Норборнен*), а также перегруппировки, связанные с участием второй двойной связи и приводящие к соед. нортрицикленового скелета с *экзо*- и *эндо*-конфигурациями заместителей (III–V):



Н. вступает в диеновый синтез в качестве диенофила по одной или обеим связям C=C; р-цией Н. с гексахлорциклопентадиеном получен альдрин (см. *Инсектициды*).

Взаимное превращение Н. и квадрициклана–наиб. изученная р-ция валентной изомеризации:



Обратная р-ция идет с выделением энергии, что может найти практич. применение в фотохим. аккумуляторах солнечной энергии.

Получают Н. диеновым синтезом из циклопентадиена и ацетилена при 350 °С.

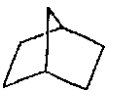
Н.–промежуточное соед. в синтезе простагландинов.

Для стабилизации при хранении к Н. добавляют ингибитор 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (0,05%).

Лит.: Неницеску К.Д., Органическая химия, пер. с румын., т. 1, М., 1963, с. 304; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 598.

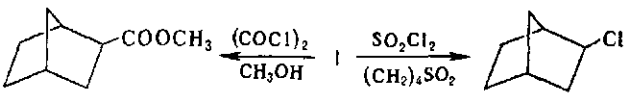
Н. В. Зык.

НОРБОРНА́Н (норкамфан, бицикло[2.2.1]гептан, ф-ла I), мол.м. 96,17; т.пл. 87,5–87,8 °С, сублимируется; $\Delta H^0_{обр}$ (газ) –52,7 кДж/моль; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Циклогексановое кольцо молекулы Н. имеет форму ванны. Искажение валентных углов приводит к созданию в молекуле значит. напряжения (энергия напряжения 60,5 кДж/моль).

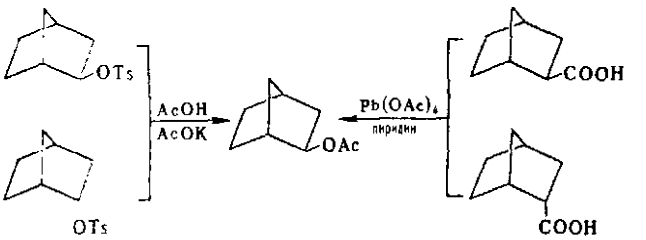


I

Н. вступает в стереоспецифич. р-ции радикального и ионного замещения с образованием только *экзо*-изомеров, напр. при взаимод. с оксалилхлоридом в присут. бензоилпероксида с послед. метанолизом образуется метиловый эфир *экзо*-бицикло[2.2.1]гептан-2-карбоновой к-ты, а при хлорировании сульфурилхлоридом в сульфолане–2-*экзо*-хлорнорборнан:



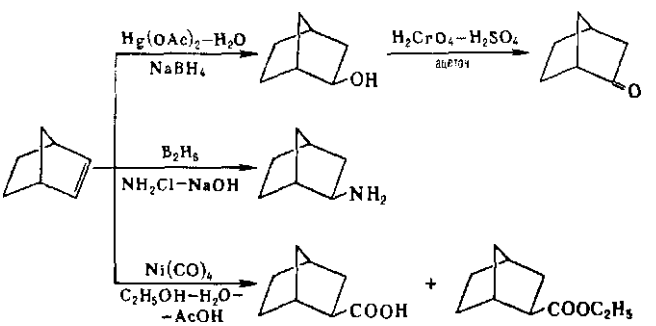
Экзо-изомеры образуются также в р-циях производных Н.; напр., ацетолиз *экзо*- и *эндо*-норборнил-2-тозилата приводит к *экзо*-норборнил-2-ацетату; то же соед. образуется и при окислении *эндо*- и *экзо*-норборнил-2-карбоновой к-ты:



Эндо-изомеры Н. не могут быть получены из самого Н., для их синтеза используют, напр., *норборнен*.

Для Н. характерны перегруппировки углеродного скелета (см., напр., *Камфеновые перегруппировки*). Особенности р-ций норборнановых соед. объясняются участием в них неклассич. карбкатионов, в к-рых заряд распределен между тремя углеродными атомами цикла.

Получают Н. гидрированием норборнена или норборнадиена. Мн. производные Н. также получают из норборнена, напр.:

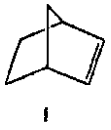


Н.–структурный фрагмент молекул бориеола, камфоры и др. Его широко используют как модельное соед. для изучения стереохимии и механизмов р-ций.

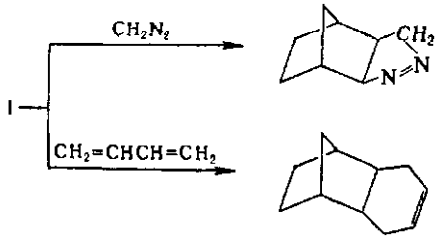
Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 40,63, 119–20; Потапов В.М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988.

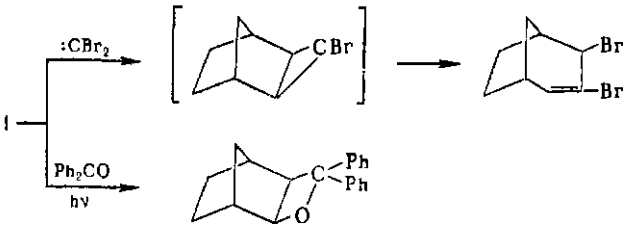
Н. В. Зык.

НОРБОРНЕ́Н (бицикло[2.2.1]гепт-2-ен, ф-ла I), мол.м.94,16; т.пл. 44–46 °С, т.кип. 96 °С; d_4^{30} 0,8589; $\Delta H^0_{обр}$ (газ) – 89,5 кДж/моль. Н.–напряженный олефин, энергия напряжения 108,0 кДж/моль; отличается высокой реакц. способностью. Как правило, легко вступает в р-ции циклоприсоединения по типам [2 + 1], [2 + 2], [2 + 3] и [2 + 4]. В последнем случае образуются аддукты как с активированными, так и с неактивированными диенами:

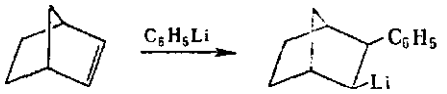


I

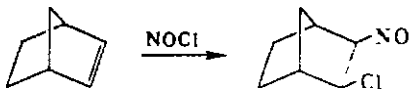




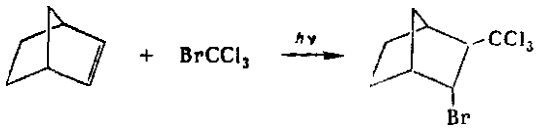
Н. вступает в р-ции нуклеоф. присоединения, напр.:



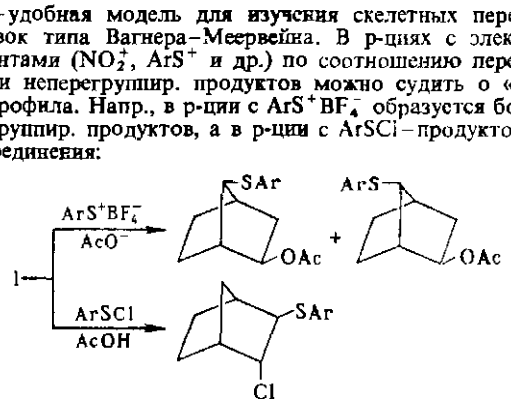
Р-ции электроф. присоединения к Н. приводят в большинстве случаев к *экзо,экзо*-соед., напр.:



Свободнорадикальное присоединение также часто идет как *экзо,экзо*-реакция, хотя известны случаи *экзо,эндо*-присоединения, напр.:



Н.–удобная модель для изучения скелетных перегруппировок типа Вагнера–Меервейна. В р-циях с электроф. реагентами (NO_2^+, ArS^+ и др.) по соотношению перегруппир. и неперегруппир. продуктов можно судить о «силе» электрофила. Напр., в р-ции с $ArS^+BF_4^-$ образуется больше перегруппир. продуктов, а в р-ции с ArSCl–продуктов 2,3-присоединения:



Получают Н. взаимод. циклопентадиена и этилена при 200 °С.

Н. широко используют для получения разл. производных *норборнана*.

Лит.: Аловская В А., Прилежаева Е Н., «Успехи химии», 1972, т. 41, в. 6, с. 1033–65; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, 1981, с. 121.

Н. В. Зык.

НОРВАЛИ́Н (2-аминопентановая к-та, α-аминовалериановая к-та, Nva) $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, мол.м. 117,15; бесцв. кристаллы. Для D,L-, L- и D-Н. т.пл. соотв. 303, 305 и 307 °С; для L-Н. $[\alpha]_D^{20}$ + 23 °С, для D-Н. $[\alpha]_D^{20}$ – 24,2° (концентрация L- и D-формы 10 г в 100 мл 20%-ной HCl). Н. *раств. в воде, практически не раств. в этаноле, диэтиловом* эфире и этилацетате. При 25 °С pK_a 2,36 (COOH) и 9,72 (NH_2); p*I* 6,04. Стереоизомеры Н. имеют разный вкус: L-Н. горький, D-Н. сладкий. По хим. св-вам Н.–типичная алифатич. *α-аминокислота*; в составе белков не обнаружен. Является в организме животных антагонистом валина и лейцина. Получают Н. обычно из 2-бромпентановой к-ты или этилового эфира 2-ацетилпентановой к-ты. Используют для синтеза аналогов биологически активных пептидов.

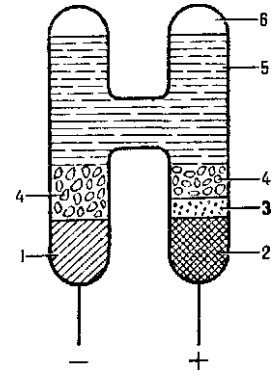
В. В. Баев.

НОРЛЕЙЦИ́Н (2-аминогексановая к-та, α-аминокапроновая к-та, гликолейцин, каприн, Nle) $CH_3(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$, мол.м. 131,17; бесцв. кристаллы. Для D,L-Н. т.пл. 327 °С, для L- и D-Н. 301 °С (все изомеры плавятся с разл.); для L-Н. $[\alpha]_D^{20}$ + 6,26° (концентрация 0,7 г в 100 мл воды), для D-Н. $[\alpha]_D^{20}$ – 4,49° (концентрация 0,96 г в 100 мл воды). Н. раств. в воде и этаноле, не раств. в диэтиловом эфире. При 25 °С pK_a 2,39 (COOH) и 9,76 (NH_2); p*I* 6,08. По хим. св-вам Н.–типичная алифатич. *α-аминокислота*; в составе белков не обнаружен. В организме животных является антагонистом лейцина и метионина. Синтезируют из 2-бромгексановой к-ты. Используют для синтеза аналогов биологически активных пептидов.

В. В. Баев.

НОРМА́ЛЬНОСТЬ, см. *Концентрация*.

НОРМА́ЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕ́НТЫ, *гальванические элементы*, обеспечивающие постоянную, точно воспроизводимую и слабо зависящую от т-ры эдс. До настоящего времени в наиб. мере указанным требованиям удовлетворяет элемент Вестона, к-рый применяют в качестве международного стандарта электрич. напряжения. Н.э. используют как источник опорного напряжения при калибровке потенциометров, применяемых для определения эдс др. гальванич. ячеек и для проверки электронных вольтметров. В отличие от гальванич. элементов, служащих *химическими источниками тока*, к Н.э. не предъявляют требований по энергоемкости, мощности и т.п. характеристикам. Электроды Н.э.



Конструкция нормального элемента Вестона 1–амальгама Cd (12,5% по массе); 2–Hg, 3–паста Hg_2SO_4 + $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ + Hg; 4–кристаллы $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$; 5–насыщ. р-р $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$; 6–воздух.

не должны поляризоваться под воздействием токов, протекающих в условиях их использования.

Элемент Вестона состоит из ртуть(I)сульфатного, амальгамного кадмиевого электродов и насыщ. водного р-ра сульфата кадмия в качестве электролита: – Hg, Cd (12,5% по массе) $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (насыщ.) Hg_2SO_4 (твердый) Hg +

Токообразующая р-ция:

$$Cd + Hg_2^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 2Hg$$

Типичная конструкция элемента Вестона схематически изображена на рисунке.

При 20 °С равновесное напряжение этого элемента равно 1,01864 абс. В (часто приводимое значение 1,01830 В отвечает международному вольту – не используемой в настоящее время единице электрич. напряжения). В интервале т-р от 0 до 40 °С зависимость эдс $\mathscr{E}$ элемента Вестона от т-ры T выражается ф-лой: $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{20} - 4{,}06 \cdot 10^{-5}(T-20) - 9{,}5 \cdot 10^{-7} \times (T-20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(T-20)^3$, где $\mathscr{E}_{20}$ – эдс Н.э. при 20 °С. При тщательном соблюдении технологии изготовления элемента Вестона его эдс воспроизводится с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ В. Значения эдс Н.э., выпускаемых в СССР, находятся при 20 °С в пределах 1,01855–1,01875 В (I класс) и 1,0185–1,0187 В (II класс). Допускается пропускание токов не более 1 мкА в течение 1 мин. Для прецизионных измерений Н.э. калибруют по образцовому (эталонному) Н.э., проверенному при помощи спец. аппаратуры.

Элемент Кларка отличается от элемента Вестона тем, что в нем вместо амальгамы Cd используется амальгама Zn (10% по массе), а вместо насыщ. $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ – насыщ. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Его эдс равна 1,4268 В (20 °С). В СССР пром-стью не выпускается.

В нек-рых техн. устройствах, где осн. требованиями являются малые габариты и высокая мех. стойкость, в качестве источников опорного напряжения используют ртутно-цинковые Н.э.: – сталь |Zn| 40% по массе KOH, K_2ZnO_2 (насыщ.), H_2O|HgO| сталь +, имеющие эдс 1,352 ± 0,002 В.

Лит.: Корыта И., Дворжак И., Богачкова В., Электрохимия, пер. с чеш., М., 1977; Добош Д., Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков, пер. с англ., М., 1980; Багоцкий В.С., Скундин А.М., Химические источники тока, М., 1981. *Б. И. Подловченко.*

НОРРИША РЕАКЦИЯ, см. *Фотохимические реакции.*

НОСИТЕЛИ в радиохимии, нерадиоактивные или слабо радиоактивные компоненты в системах, содержащих микроколичества радиоактивных в-в. Концентрации Н. значительно превышают содержание радиоактивных в-в, и при выделении радионуклидов из р-ра, их разделении, очистке (путем дистилляции, осаждения и др.) радиоактивные атомы «следуют» за Н. (сокристаллизуются, соосаждаются и т.п.). Использование Н. позволяет избежать значит. потерь радионуклидов при хранении р-ров, т.к. в отсутствие Н. на стенках посуды адсорбируются только радиоактивные атомы, а в присутствии Н. с ними конкурируют за активные места на пов-сти стабильные атомы Н.; в результате доля адсорбир. радиоактивных атомов резко уменьшается. В отличие от макрокомпонента, к-рый может изначально присутствовать в системе наряду с радиоактивным микрокомпонентом (см. *Макро- и микрокомпоненты*), Н. специально вводят в р-р (или пар) для обеспечения требуемых св-в.

Различают изотопные, изоморфные и инертные Н. Изотопным Н. наз. в-во, содержащее стабильные или слабо радиоактивные атомы того же элемента, что и выделяемый радионуклид. Напр., при извлечении радионуклида ^{32}P из облученной нейтронами мишени можно использовать изотопный носитель K_2HPO_4, содержащий стабильный ^{31}P. При выделении радионуклида ^{234}Th из урановых руд изотопным Н. часто служит $Th(NO_3)_4$, содержащий ^{232}Th. Использование изотопного Н. основано на полной идентичности хим. поведения выделяемого радионуклида и Н., однако практически невозможно отделить Н. от радиоактивных атомов на заключит. стадии процесса; в результате уд. радиоактивность нуклида сильно уменьшается, что часто невыгодно для последующего его использования.

Если в-во, добавляемое в систему как Н., отличается по своему элементному составу от выделяемого радиоактивного в-ва, но способно к сокристаллизации с ним, такое в-во наз. изоморфным Н. Напр., при выделении ^{90}Sr из продуктов деления урана можно использовать изоморфный носитель $BaCl_2$. При выделении Ra из прир. радиоактивных руд обычно используют в качестве изоморфных Н. соли бария. Изоморфные Н. широко применяют при выделении атомов радиоактивных элементов, не имеющих стабильных изотопов (напр., Pm). На заключит. стадиях выделения можно добиться очистки радионуклида от Н. методами дробной кристаллизации, хроматографии, экстракции и др.

Если состав и св-ва Н. полностью отличны от состава и св-в выделяемого радиоактивного в-ва, говорят об инертном Н. В качестве инертных Н. находят применение гидроксиды Al, Fe^{3+} и др. соединений. При осаждении эти в-ва, обладая большой уд. пов-стью, высокой дефектностью твердой фазы, способны практически полностью сорбировать содержащиеся в р-ре радиоактивные атомы. Применение инертных Н. позволяет хим. методами отделить радионуклид от Н. на заключит. стадиях выделения практически полностью и сравнительно просто.

Иногда Н. добавляют в систему для того, чтобы удержать в р-ре радиоактивные атомы от соосаждения с выделяемым в-вом. Напр., при очистке ^{131}I от ^{82}Br в р-р, содержащий микроколичества бромид- и иодид-ионов, вносят NaBr, а затем $^{131}I^-$ с помощью $NaNO_2$ окисляют до своб. иода и отгоняют иод; при этом ^{82}Br остается в р-ре; NaBr, используемый при такой очистке, часто наз. антиносителем.

Если р-р (или пар) содержит только радиоактивные атомы к.-л. элемента, а стабильные атомы отсутствуют или их сравнительно мало, говорят о радионуклиде «без носителя» (р-ритель или инертный газ-носитель не считаются радиохимическими Н.). Использование радионуклидов «без носителей» позволяет получать радиоактивные в-ва с высокими уд. радиоактивностями.

Лит. см. при статьях *Радиохимия, Соосаждение.* *С. С. Бердоносов.*

НО-ШПА, см. *Спазмолитические средства.*

НУКЛЕА́ЗЫ, ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз фосфодиэфирных связей в нуклеиновых к-тах. Нек-рые из них катализируют гидролиз связей между нуклеотидами только в ДНК (*дезоксирибонуклеазы*), другие действуют только в РНК (*рибонуклеазы*). Третья группа Н., не проявляющая специфичности к хим. природе углеводного компонента нуклеиновой к-ты, катализирует расщепление фосфодиэфирных связей в ДНК и РНК (иногда термин «Н.» используют для назв. только этой группы ферментов).

Н. широко распространены в природе, гидролизуют субстраты с образованием 3′- или 5′-фосфоэфирных форм олигонуклеотидов или мононуклеотидов (содержат на конце молекулы остаток фосфорной к-ты, в положении 3′ или 5′). Неизвестны Н., одновременно образующие 3′- и 5′-фосфаты олиго(моно)нуклеотидов.

По характеру действия на нуклеиновую к-ту Н. делятся на экзо- и эндонуклеазы. Экзонуклеазы осуществляют ступенчатое отщепление мононуклеотидов от конца полинуклеотидной цепи. Эндонуклеазы разрывают внутримол. связи на всем протяжении цепи. Ряд эндонуклеаз деполимеризуют только одиночные участки полинуклеотидов, иск-рые – как одно-, так и двухцепочечные формы нуклеиновых к-т.

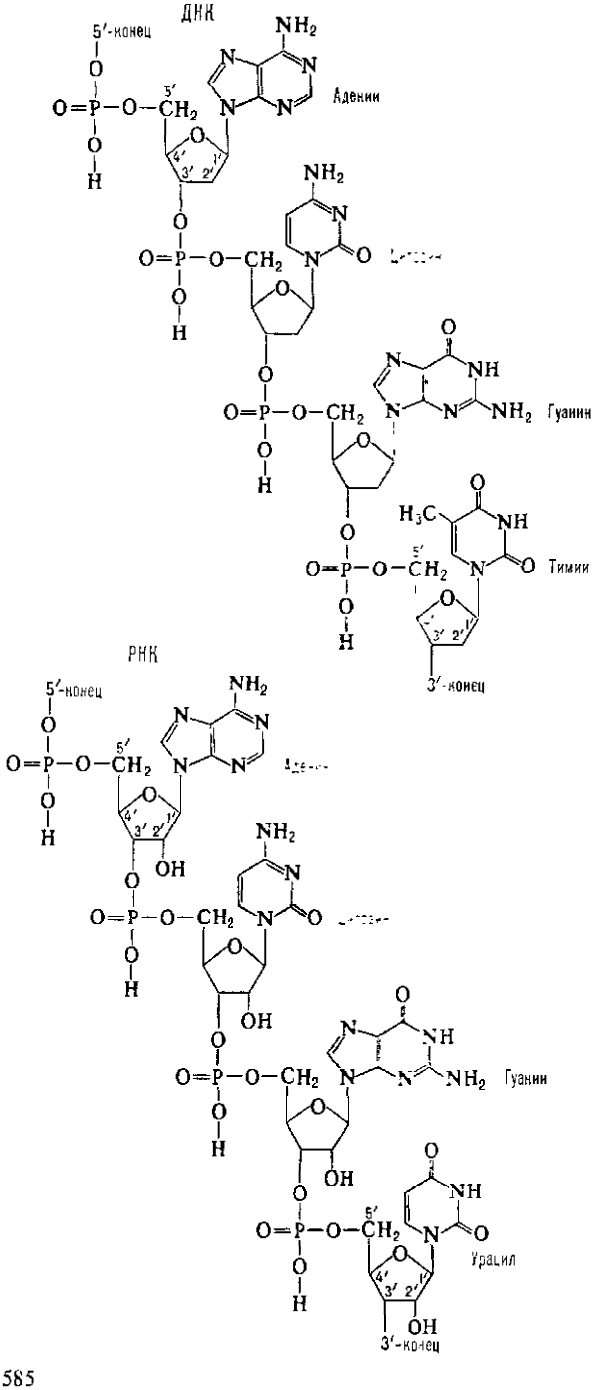
Среди неспецифичных Н. наиб. изучены Н. Staphylococcus aureus и S_1 из микроскопич. грибов Aspergillus oryzae, к-рые являются эндонуклеазами. Стафилококковая Н. (мол.м. 16807) состоит из одной полипептидной цепи, построенной из 149 аминокислотных остатков (известна пространств. структура фермента), оптим. каталитич. активность ее при pH 9–10, для проявления активности необходимо присутствие в р-ре Ca^{2+}; продуцирует 3′-фосфаты олиго(моно)нуклеотидов. Нуклеаза S_1 (мол.м. 32000) – Zn^{2+}-зависимый фермент, оптим. каталитич. активность ее при pH 4,7, специфична к одиночепочечным участкам полинуклеотидов; продуцирует 5′-фосфаты олиго(моно)нуклеотидов.

Активность неспецифичных Н. подавляется этилендиаминтетрауксусной к-той. Для иск-рых Н. обнаружены ингибиторы белковой природы. Локализация в клетках и функцион. роль Н. не изучены. Н. применяют в препаративной биохимии и генной инженерии; Н. из бактерий Sarratia marcescens используют для лечения вирусных заболеваний пчел.

Лит.: Шапот В. С., Нуклеазы, М., 1968; Нуклеазы микроорганизмов, под ред. А. М. Бельбородова, М., 1974; Nucleases, ed. by S. M. Linn, R. J. Roberts, Cold Spring Harbour, 1982. *Г. И. Яковлев.*

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛО́ТЫ (полинуклеотиды), биополимеры, осуществляющие хранение и передачу генетич. информации во всех живых организмах, а также участвующие в биосинтезе белков.

Первичная структура Н.к. представляет собой последовательность остатков *нуклеотидов*. Последние в молекуле Н.к. образуют неразветвленные цепи. В зависимости от природы углеводного остатка в нуклеотиде (D-дезоксирибозы или D-рибозы) Н.к. подразделяют соотв. на дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК) к-ты. В молекуле ДНК гетероциклы, входящие в остаток нуклеотида, представлены двумя *пуриновыми основаниями* – аденином (A) и гуанином (G), и двумя *пиримидиновыми основаниями* – тимином (T) и цитозином (C); РНК вместо T содержит урацил (U). Кроме того, в Н.к. в небольших кол-вах обнаруживаются модифицированные (в осн. метилированные) остатки *нуклеозидов* – т. наз. *минорные нуклеозиды*, к-рыми особенно богаты *транспортные рибонуклеиновые кислоты* (тРНК). Отдельные нуклеотидные остатки связаны между собой в полинуклеотидных цепях 3′–5′-фосфодиэфирными связями (см. ф-лу). Стандартная запись нуклеотидной последовательности осуществляется в направлении от 5′-конца к 3′-концу (каждый нуклеотид обозначают буквой, присвоенной основанию, к-рое он содержит; напр., последовательность приведенного участка ДНК записывается как ACGT).



Св-ва ДНК и РНК различны. Так, РНК легко расщепляется щелочами до мононуклеотидов (благодаря наличию группы 2′-OH), в то время как полинуклеотидные цепи ДНК в тех же условиях стабильны. Это структурное различие определяет и меньшую устойчивость к воздействию к-т N-гликозидных связей (связь между гетероциклом и остатком рибозы) в ДНК по сравнению с РНК.

Дезоксирибонуклеиновые кислоты. Нуклеотидный состав ДНК подчиняется ряду правил (т.наз. правила Чаргаффа), важнейшее среди к-рых – одинаковое содержание A и T, G и C у любой клеточной ДНК. Нуклеотидный состав РНК подобным правилам не подчиняется.

Пространств. структура ДНК описывается как комплекс двух полинуклеотидных антипараллельных цепей (рис. 1), закрученных относительно общей оси, так что углеводфосфатные цепи составляют периферию молекулы, а азотсодержащие гетероциклы направлены внутрь (двойная спираль Уотсона–Крика). Антипараллельность полинуклеотидных цепей выражается в том, что на одном и том же конце спирали одна полинуклеотидная цепь содержит (незамещенную или замещенную) группу 5′-OH, а другая 3′-OH. Фундам. св-во двойной спирали ДНК состоит в том, что ее цепи комплементарны друг другу (см. *Комплементарность*) вследствие того, что напротив A одной цепи всегда находится T другой цепи, а напротив G всегда находится C. Комплементарное спаривание A с T и G с C осуществляется посредством водородных связей. Классич. двойная спираль Уотсона–Крика получила назв. B-формы ДНК. Она – правозакрученная, плоскости гетероциклич. оснований перпендикулярны оси спирали, а число пар остатков нуклеотидов на один виток спирали равно примерно 10; расстояние между витками 3,4 нм. При изменении ионной силы и состава р-рителя двойная спираль изменяет свою форму и даже может превращ. в левозакручешую спираль (т.наз. Z-форму), к-рая содержит в одном витке ок. 12 остатков нуклеотидов. При дегидратации B-формы образуется A-форма ДНК – правозакрученная двойная спираль, содержащая в одном витке ок. 11 остатков нуклеотидов, плоскости гетероциклич. оснований повернуты примерно на 20° относительно перпендикуляра к оси спирали. Двойная спираль ДНК способна денатурировать (напр., при повышении т-ры) с полным расхождением комплементарных цепей, к-рые сохраняют способность к ассоциации с восста-

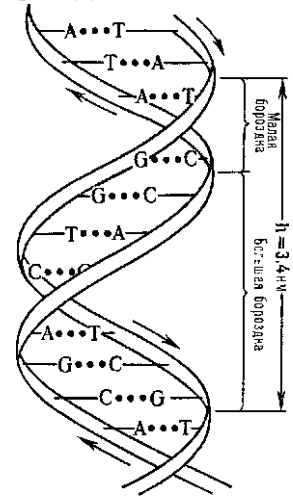


Рис. 1. Двойная спираль ДНК (стрелками показано направление полинуклеотидной цепи).

новлением (ренатурацией) двойной спирали при возвращении к исходным условиям. Подробно изучены также конформации фрагментов ДНК.

Установлено, что молекула ДНК в клетке представляет собой совокупность *генов*, регуляторных участков (последовательностей, связывающихся с *регуляторными белками* и управляющих уровнем *экспрессии генов*), районов, участвующих в организации генов в хромосомах, а также последовательностей, ф-ции к-рых еще не известны.

У прокариот (бактерии и синезеленые водоросли) ДНК организована в виде компактного образования – *нуклеоида*, к-рый содержит всю хромосомную ДНК клетки длиной в неск. миллионов пар нуклеотидов (м.п.н.). Кроме того, у мн. прокариот и эукариот (все организмы, за исключением прокариот) обнаружены внехромосомные ДНК (т. наз. *плазмиды*) размером от неск. тысяч пар нуклеотидов (т.п.н.) до неск. десятков т.п.н. (м.п.н. и т.п.н. – принятые единицы длины двухцепочечной молекулы Н.к.).

Мн. ДНК образуют кольцевые структуры. В том случае, если обе полинуклеотидные цепи ДНК ковалентно иепрерывны, ДНК может находиться в сверхспирализованной (сверхскрученной) форме (рис. 2). В клетках сверхспирализация осуществляется ферментами ДНК-гиразами (топоизомеразами II).

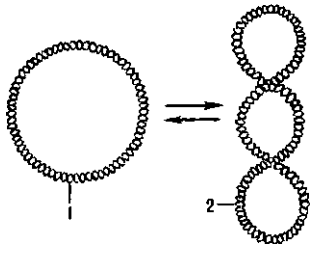


Рис. 2. Сверхспирализация двухцепочечной кольцевой ДНК под действием ДНК-гиразы: 1 – кольцевая форма ДНК; 2 – сверхспирализованная форма ДНК.

Хромосомные ДНК эукариот локализованы в клеточном ядре, где вместе с *гистонами* и негистоновыми белками образуют *хроматин* – нуклеопротеид, из к-рого организованы *хромосомы*. Размеры ДНК в отдельных эукариотич. хромосомах колеблются в широких пределах – от 10^3 до 10^5 т.п.н. Геномы мн. вирусов бактерий (бактериофагов), животных и в более редких случаях растений представлены ДНК. Такие клеточные органеллы, как митохондрии и хлоропласты, имеют также свою собственную ДНК размером от неск. десятков до неск. сотен т.п.н.

Биосинтез ДНК осуществляется в результате *репликации* – точного самокопирования (самовоспроизведения) путем синтеза новой молекулы ДНК на исходной («материнской»), к-рая играет роль матрицы. Этот процесс осуществляется под действием фермента ДНК-полимеразы. Матрицей для синтеза ДНК может служить также однотяжевая (одноцепочечная) РНК, комплементарное копирование к-рой осуществляет фермент обратная траискриптаза.

Рибоиуклеиновые кислоты. РНК, как правило, построены из одной полинуклеотидной цепи, характерный элемент вторичной структуры к-рой – «шпильки», перемежающиеся однотяжевыми участками (рис. 3). Шпилька – двутяжевая спиральная структура, образующаяся в результате комплементарного спаривания оснований (А с U и G с C). Шпильки и соединяющие их однотяжевые участки РНК укладываются в компактную третичную структуру. Для тРНК вторичная структура имеет характерную форму, к-рую наз. «клеверным листом». Известны редкие примеры целиком двухспиральных молекул РНК. Двухспиральные гибридные комплексы (ДНК и РНК) м.б. искусственно получены из комплементарных однотяжевых ДНК и РНК. Функциональноактивные РНК имеют размер от 70–150 до неск. тысяч нуклеотидных остатков. Биосинтез РНК (*транскрипция*) обычно происходит в результате комплементарного копирования ДНК-матрицы, к-рое осуществляет фермент РНК-полимераза.

Известно неск. типов РНК. *Рибосомные рибонуклеиновые кислоты*, связываясь с рибосомными белками, образуют *рибосомы*, в к-рых осуществляется синтез белка. *Матричные рибонуклеиновые кислоты* служат матрицами для синтеза белков (*трансляции*). тРНК осуществляют связывание соответствующей аминокислоты и ее перенос к рибосомам. Обнаружены т.наз. малые ядерные РНК, участвующие в превращ. первичных продуктов транскрипции в функционирующие молекулы; т.наз. антисмысловые РНК участвуют в регуляции биосинтеза белка и репликации плазмидных ДНК. В виде РНК представлены геномы мн. вирусов (РНК-содержащие вирусы), в к-рых матрицами для синтеза РНК служат вирусные РНК. Нек-рые РНК обладают ферментативной активностью, катализируя расщепление и образование фосфодиэфирных связей в своих собственных или др. молекулах РНК.

Определение первичной структуры (секвенирование) Н.к. Секвенирование Н.к. позволяет определить в одном эксперименте последовательность нуклеотидов в ДНК или РНК, содержащих неск. сотен мономерных звеньев. Методы основаны на общем принципе – определении с помощью высокоразрешающего электрофореза в полиакриламидном геле с точностью до одного нуклеотида длины всех возможных фрагментов секвенируемого участка Н.к., содержащих на одном конце одну и ту же последовательность нуклеотидов (гомогенный фрагмент), а на другом – один и тот же нуклеотид. Такие фрагменты получают двумя разл. способами. В первом случае (метод Максама–Гилберта) гомогенный фрагмент ДНК или РНК, предварительно меченный радиоактивной меткой по одному из концов, расщепляют хим. агентами, специфичными к одному из четырех нуклеотидных остатков (A, G, C, T или U); в случае РНК этот

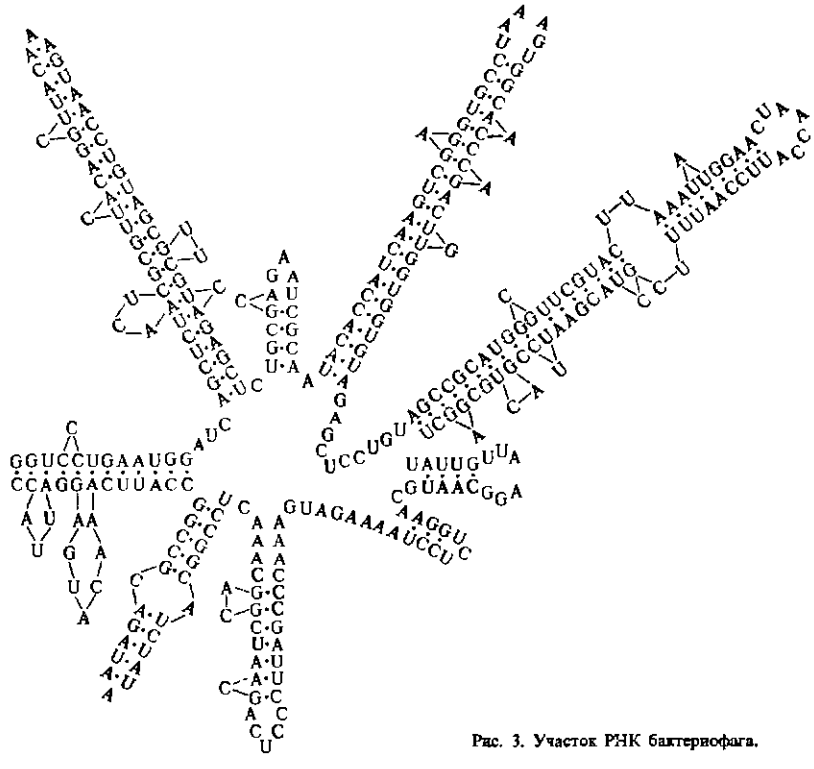


Рис. 3. Участок РНК бактериофага.

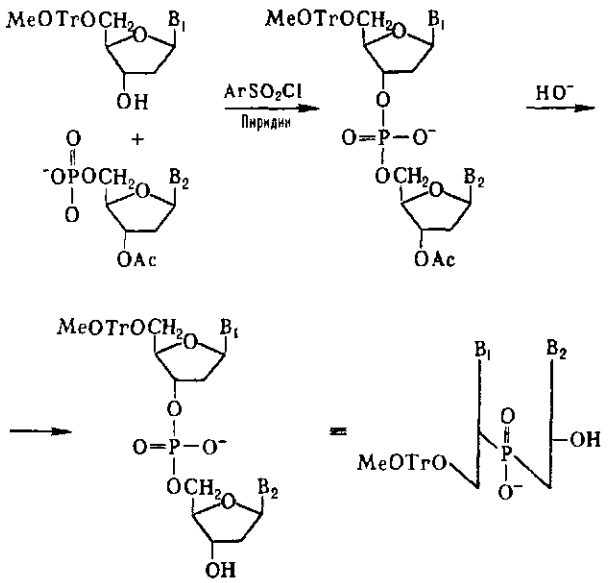
процесс осуществляют также специфич. рибонуклеазами. *Расщепление ведут в таких ограничивающих условиях, когда* в каждой молекуле Н.к. расщепляется только одна межнуклеотидная связь рядом с нуклеотидом данного типа, независимо от его положения в цепи. Такую операцию проводят для каждого из четырех нуклеотидных остатков и по длинам образующихся радиоактивных фрагментов определяют положение каждого нуклеотида в цепи Н.к.

В др. случае (метод Сенгера) используют олиго- или полинуклеотидную затравку (праймер) известной длины, комплементарную определенному участку Н.к. Затравку наращивают с помощью ДНК-полимеразы, останавливая синтез на одном из четырех типов нуклеотидных остатков с равной вероятностью, независимо от его положения в цепи. Для этого к смеси четырех прир. субстратов ДНК-полимеразы добавляют т.наз. терминатор (обычно 2′, 3′-дидезоксинуклеозидтрифосфат) – аналог определяемого нуклеотидного остатка, попадание к-рого на 3′-конец растущей цепи останавливает синтез. При этом радиоактивная метка вводится либо в затравку, либо в субстрат. Операцию повторяют для каждого из четырех нуклеотидов; длину образующихся радиоактивных фрагментов определяют стандартным способом. Эти методы в настоящее время удалось полностью автоматизировать (заменив в ряде случаев радиоактивную метку на флуоресцентную) и тем самым в тысячи раз повысить скорость секвенирования ДНК.

Получение Н.к. В клетках Н.к. связаны с белками, образуя нуклеопротеиды. Выделение Н.к. сводится прежде к очистке их от белков. Для этого препараты, содержащие Н.к., обрабатывают ПАВ и экстрагируют белки фенолом. Послед. очистка и фракционирование Н.к. проводятся с помощью ультрацентрифугирования, разл. видов жидкостной хроматографии и гель-электрофореза. Для получения индивидуальных Н.к. обычно используют разл. варианты последнего метода.

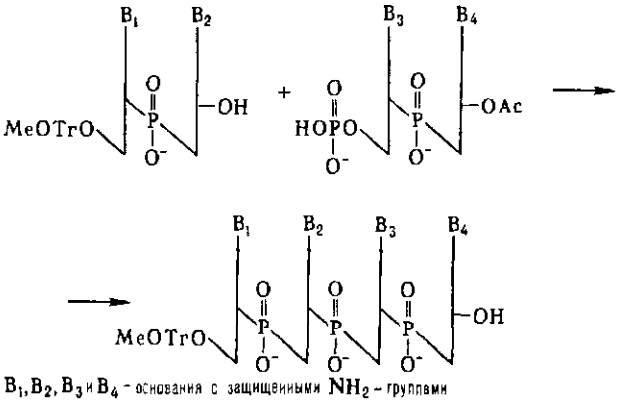
Совр. методы хим. синтеза Н.к. позволяют получать крупные фрагменты ДНК, в т.ч. целые гены. Методич. основы хим.-ферментативных методов синтеза ДНК разработаны Х. Кораной. Они включают: 1) хим. синтез комплементарных, *взаимоперекрывающихся* олигонуклеотидов, из к-рых затем в результате комплементационных взаимод. выстраиваются дуплексы – фрагменты молекулы синтезируемой ДНК с несовпадающими разрывами в обеих цепях; 2) *соединение (лигирование) таких олигонуклеотидов* в составе дуплекса с помощью фермента Т4 ДНК-лигазы. Сборку протяженных ДНК из синтетич. однотяжевых олигонуклеотидов проводят в неск. этапов (рис. 4). Сначала (*а*) собирают небольшие дуплексы с «липкими» концами (однотяжевыми комплементарными участками), из к-рых затем последовательно (*б*, *в* и т. д.) формируют более протяженные структуры. Т. обр. могут быть получены искусств. фрагменты ДНК большой длины и с любой нуклеотидной последовательностью. С помощью генетич. инженерии возможно клонирование (получение в индивидуальном виде и размножение) искусств. ДНК.

Синтез олигодезоксинуклеотидов Корана осуществил т. наз. фосфодиэфирным методом по схеме:



MeOTr = *n*-$CH_3OC_6H_4(C_6H_5)_2C$, B_1 и B_2 – основания с защищенными NH_2-группами

К динуклеотиду со своб. 3′-гидроксильной группой присоединяют таким же способом динуклеотид с незащищенной 5′-фосфатной группой и т.д. (т.наз. блочный метод синтеза):



B_1, B_2, B_3 и B_4 – основания с защищенными NH_2-группами

Несмотря на малую эффективность этого метода, были синтезированы олигонуклеотиды, содержащие до 16 звеньев, из к-рых были собраны первые синтетич. гены. Фосфоди-

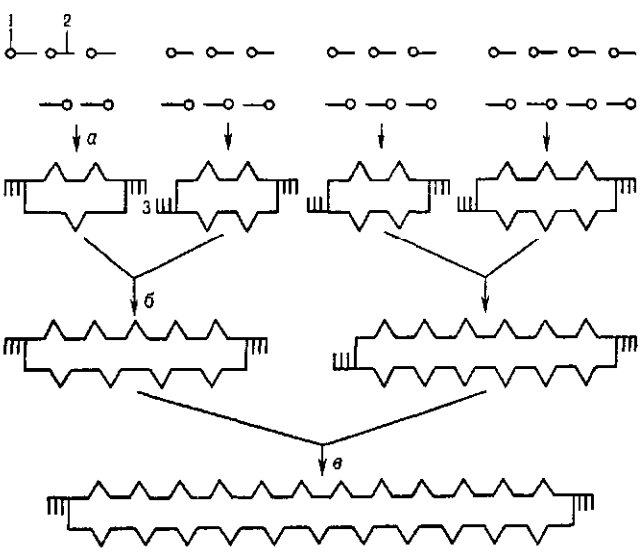
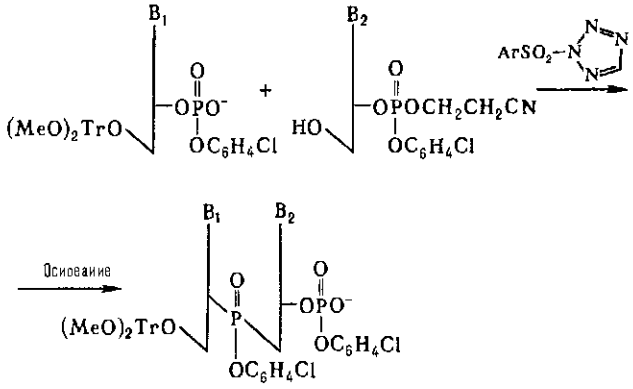


Рис. 4. Схема синтеза полидезоксинуклеотида: 1, 2 – соотв. 5′- и 3′-конец олигонуклеотидов; 3 – комплементарные участки концов дуплексов («липкие» концы); *а*, *б* и *в* – стадии образования дуплексов (все стадии катализируются Т4 ДНК-лигазой).

эфирный метод образования межнуклеотидных связей, использованный Кораной, имеет историч. значение. Однако разработанные им приемы введения и избират. удаления защитных групп широко используются и др. методах синтеза Н.к.

Важным шагом в совершенствовании синтеза олигонуклеотидов явилась разработка т.наз. фосфотриэфирного метода, к-рый осуществляют по схеме:



$(MeO)_2TrO = (n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C_6H_5C$

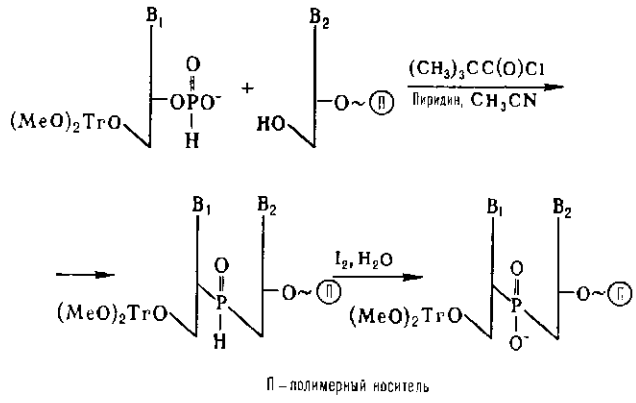
Образующийся динуклеотид далее (после частичного деблокирования фосфата) конденсируют аналогичным образом с др. динуклеотидом и т.д. Применение этого способа, в к-ром используют защиту фосфатной группы, позволило значит. сократить время синтеза и повысить выходы олигонуклеотидов.

Параллельно этим методам, к-рые осуществляют в р-рах, разрабатывались твердофазные способы синтеза Н.к. В последнем случае процесс проводят в двухфазной системе; нуклеозидный компонент связан ковалентно с нерастворимым полимером, а нуклеотидный компонент и необходимые реагенты находятся в р-ре.

Обычно в этом случае на первой стадии нуклеозид присоединяют с помощью «якорной» группы к нерастворимому полимеру. Затем его 5′-гидроксильную группу деблокируют и конденсируют с нуклеотидным компонентом. У образующегося полностью защищенного динуклеозидмонофосфата деблокируют защитную группу в положении 5′ и присоединяют след. нуклеотид и т.д.

Наиб. распространенные методы твердофазного синтеза олигонуклеотидов основаны на использовании нуклеотидного компонента, содержащего P(III). В т.наз. амидофосфитном способе (рис. 5) нуклеотидным компонентом является эфир 3′-амидофосфита дезоксинуклеозида. Достаточно устойчивые амидофосфиты при протонировании в присут. тетразола превращ. в сильные фосфорилирующие агенты. Схема также включает блокирование непрореагировавшей 3′-гидроксигруппы достраивающегося олигонуклеотида (кэпирование) и окисление межнуклеотидного фосфита. На рис. показан один цикл наращивания цепи, к-рый длится 5–7 мин и далее повторяется. После завершения синтеза удаляют защитные группы с межнуклеотидных фосфатов, отделяют олигонуклеотид от носителя, деблокируют группы NH_2 гетероциклов. Липофильную группу $(MeO)_2Tr$ удаляют после первого хроматографич. разделения.

Др. метод основан на использовании гидрофосфорильного производного нуклеозида:



П – полимерный носитель

После снятия 5′-защитной диметокситритильной группы возможно присоединение след. нуклеотида. Окисление межнуклеотидных фосфитных групп проводят после завершения синтеза олигонуклеотида.

Стандартность операций в твердофазном синтезе олигонуклеотидов явилась основой для автоматизации процесса. Принцип работы автомата-синтезатора основан на подаче в реактор с помощью насоса (под контролем микропроцессора) защищенных нуклеотидных компонентов реагентов и р-рителей по заданной программе в колонку, содержащую полимерный носитель с закрепленным на нем первым нуклеозидом. После окончания синтеза и отделения полностью защищенного олигонуклеотида от полимерного носителя проводят деблокирование, очистку и анализ синтезир. фрагментов ДНК. Так, с помощью гидрофосфорильного метода

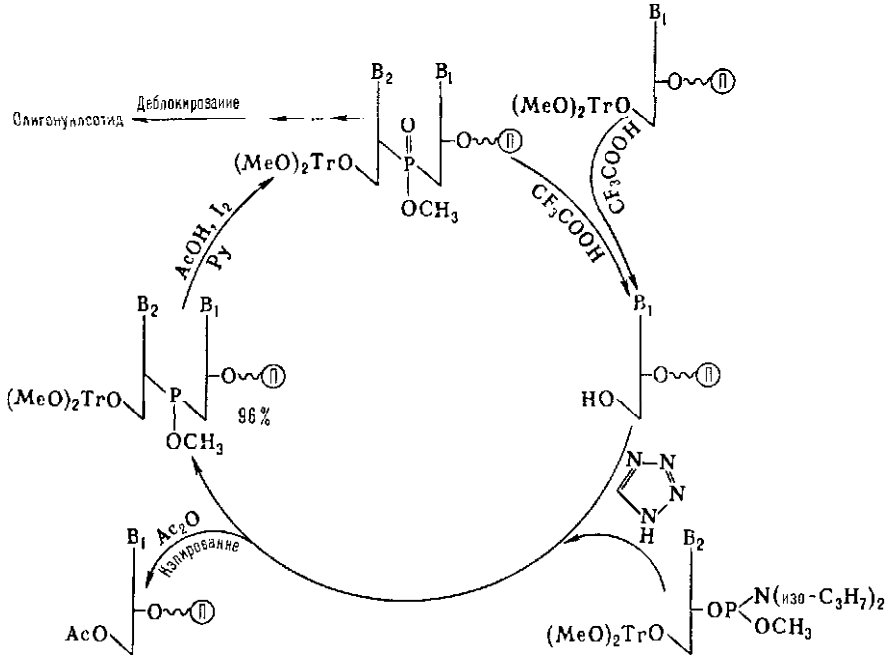
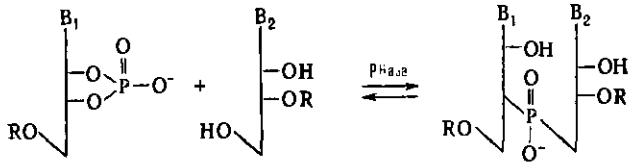


Рис. 5. Схема твердофазного синтеза олигонуклеотидов амидофосфитным методом; П – полимерный носитель, Ру – пиридин.

в автомате-синтезаторе за неск. часов получают 30–40-звенные олигонуклеотиды; возможен синтез более чем 100-звенных фрагментов ДНК. Разработаны синтезаторы, позволяющие проводить одновременно синтез неск. олигонуклеотидов.

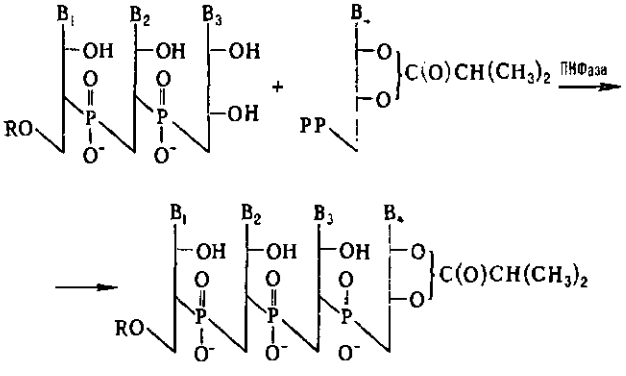
Синтез олигорибонуклеотидов ферментативным путем осуществляют обычно с использованием рибонуклеаз (РНаз) или полинуклеотидфосфорилаз (ПНФаз). В первом случае р-цию осуществляют по схеме:



R=H или остаток олигорибонуклеотида

В качестве нуклеотидного и нуклеозидного компонентов применяют мономеры или олигонуклеотиды. Эту р-цию используют для синтеза ди-, три- и тетрарибонуклеотидов. При увеличении длины олигорибонуклеотида начинает преобладать обратная р-ция (гидролиз олигонуклеотида).

Для синтеза олигорибонуклеотидов с бо́льшим числом звеньев используют ПНФазу:



PP–Остаток [illegible] нуклеотиды

Хим. синтез олигорибонуклеотидов проводят в осн. с использованием тех же приемов, как и при синтезе ДНК. Дополнит. трудности связаны с селективной защитой 2′-гидроксигруппы рибозы, а также с неустойчивостью фосфодиэфирной связи РНК в щелочной среде.

Длинные фрагменты РНК получают из коротких, соединяя их с помощью РНК-лигазы.

Историческая справка. Н.к. открыты в 1869–72 Ф. Мишером в ядрах (отсюда назв.: лат. nucleus – ядро) клеток гноя и в сперме лосося. В 1889 Р. Альтман выделил их в чистом виде (им же предложен термин «Н к.») В 1944 О. Эйвери показал, что с помощью ДНК наследств. признаки м. б. переданы от одной клетки к другой и что ДНК, т. обр., является «в-вом наследственности». Хим. строение Н.к. изучалось школами А. Косселя, П. Левина, Дж. Гулленда и А. Тодда и было окончательно установлено к нач. 50-х гг. Макромол. структура ДНК (двойная спираль) установлена в 1953 Дж. Уотсоном и Ф. Криком на основании данных рентгеноструктурного анализа, полученных Р. Франклин и М. Уилкинсом. Нуклеотидный состав ДНК и РНК из многих объектов изучен Э. Чаргаффом и А. Н. Белозерским в 40–50-х гг. Изучение первичной структуры Н. к. начато с сер. 60-х гг. с установления нуклеотидной последовательности тРНК (Р. Холли). Ф-ции большинства РНК установлены к нач. 60-х гг. Было показано, что они участвуют в реализации генетич. информации, закодированной в ДНК.

П. Доти и А. С. Спириным исследовано макромол. строение РНК В сер. 70-х гг. разработаны эффективные методы расшифровки первичной структуры ДНК и РНК (методы Максама–Гилберта и Сенгера), к-рые в сочетании с методами генетич. инженерии позволили в течение след. десятилетия определить нуклеотидные последовательности мн. генов, плазмид, вирусных ДНК и РНК, рРНК и др. Разработаны приемы обработки этой информации с использованием ЭВМ. В 70-х гг. Кораной разработаны методы синтеза ДНК; им впервые синтезированы прир. гены (аланиновой и тиразиновой транспортных РНК). Начиная с сер. 70-х гг. создавались методы получения рекомбинантных Н.к. (образуются, напр., в результате встраивания участка ДНК, в т.ч. гена, в плазмиду; см. *Генетическая инженерия*), к-рые существенно расширили возможности структурно-функцион. исследований Н к. и создали базу для использования достижений мол биологии и генетики в биотехнологии. В 80-е гг. разработаны эффективные методы химического (в т.ч. автоматического) синтеза олигонуклеотидов и крупных фрагментов ДНК, к-рые широко используют для изучения структуры и ф-ций Н.к.

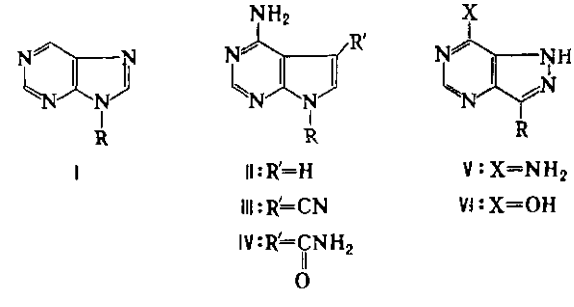
Лит Шабарова З А, Богданов А А, Химия нуклеиновых кислот и их компонентов, М, 1978, Страйер Л, Биохимия, пер с англ, т 3, М, 1985, Уотсон Дж, Туз Дж, Курц Д, Рекомбинантные ДНК, пер с англ, М, 1986, Зенгер В, Принципы структурной организации нуклеиновых кислот, пер с англ, М, 1987, Овчинников Ю А, Биоорганическая химия, М, 1987, с 295 397

А А Богданов, З А Шабарова

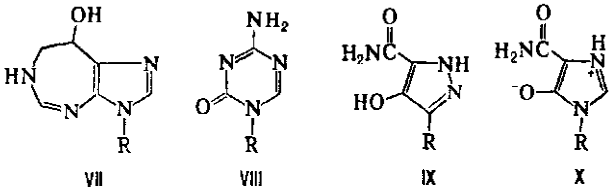
НУКЛЕОЗИ́ДНЫЕ АНТИБИО́ТИКИ, группа антибиотиков, имеющих строение нуклеозидов; их молекулы состоят из моносахарида, связанного гликозидной связью с N- или С-атомами гетероцикла (агликона). Н.а. способны участвовать в росте или функционировании разл. биол. систем, причем небольшие изменения в структуре Н.а. часто ведут к принципиальному изменению типа биол. действия.

Большинство Н.а.–структурные аналоги прир. нуклеозидов и м.б. разделены на пуриновые и пиримидиновые антибиотики. Далее можно выделить разл. группы с учетом структурных изменений в агликоне или в углеводной части. Общепринятой классификации Н.а. нет.

Известны Н.а., близкие по строению пуриновым и пиримидиновым компонентам РНК, отличающиеся от них лишь заместителями в гетероцикле, напр. 9-β-D-рибофуранозилпурин (небулярин; ф-ла I). Многочисл. группу составляют Н.а., содержащие в молекуле гетероциклич. основания, отличные от оснований в нуклеиновых к-тах. Примерами

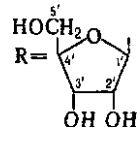


I II: R′=H III: R′=CN IV: R′=C(=O)NH$_2$ V: X=NH$_2$ VI: X=OH



VII VIII IX X

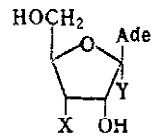
могут служить N-нуклеозиды пирроло[2,3-*d*]-пиримидина – туберцидин (II), тойокамицин (III), сангивамицин (IV), а также С-нуклеозиды пиразоло[4,3-*d*]пиримидина – формицин (V) и формицин *B* (VI). Эти в-ва вклю-



чаются в нуклеиновые к-ты и(или) нуклеотиды-коферменты, препятствуя их нормальному функционированию; очень токсичны; нек-рые из них обладают высокой противовирусной или противоопухолевой активностью. Коформицин (VII) и 2′-дезоксикоформицин – аналоги переходного состояния дезаминирования аденозина под действием аденозиндезаминазы, ингибиторы этого фермента; используются в клинике для потенцирования биол. эффекта нек-рых лек. препаратов, обладают высокой противоопухолевой и иммуносупрессорной активностью.

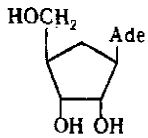
Наиб. важный представитель пиримидиновых Н.а., модифицированных по агликону, – противолейкозный препарат 5-азацитидин (VIII). После фосфорилирования в клетке он включается в нуклеиновые к-ты и ингибирует метилирование последних. К Н.а. группы азолов относят, в частности, пиразофурин (IX) и брединин (X). Первый из них ингибирует биосинтез пиримидиновых нуклеотидов, обладает противоопухолевой активностью; второй – иммуносупрессор, проявляет антиревматоидное действие.

Пуриновые Н.а. с измененной углеводной частью молекулы включают: аденинарабинозу (Ара-А; см. *Противовирусные средства*); кордицепин (3′-дезоксиаденозин, XI) – терминатор роста цепей РНК; псикофуранин (XII) – ингибитор биосинтеза гуанозинмонофосфата. Высокой противоопухолевой и противовирусной активностью обладают циклопентановые аналоги аденозина, сохранившие конфигурацию его асимметрич. центров: аристеромицин (XIII) – ингибитор биол. метилирования, и неоплаиоцин (XIV) – ингибитор биосинтеза РНК. К аналогам аденозина относится также нуклеоцидин (XV), к-рый связывает рибосомы и таким образом подавляет синтез белка.

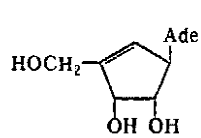


XI : X=Y=H

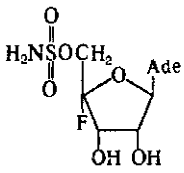
XII : X=OH; Y=CH2OH



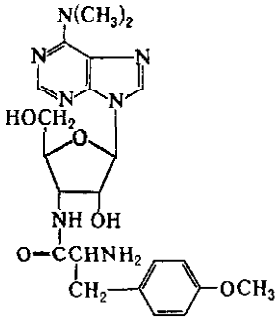
XIII



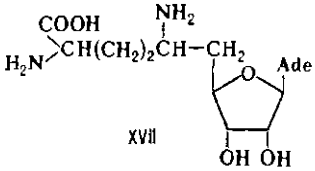
XIV



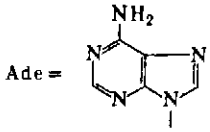
XV



XVI

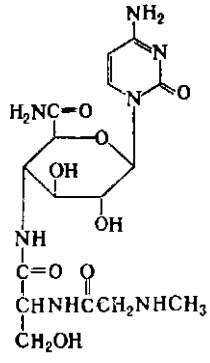


XVII

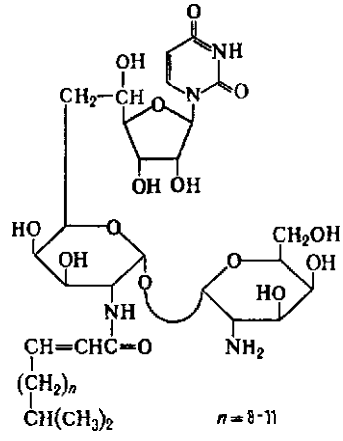


Примерами Н.а., содержащих аминогруппу в кольце рибозы, служат ингибиторы биосинтеза РНК 2′-амино-2′-дезоксигуанозин и 3′-амино-3′-дезоксиаденозин. Др. тип биол. действия установлен у аминоациламинонуклеозидов, наиб. важный представитель к-рых – пуромицин (XVI) – аналог аминоацил-тРНК, катализатор, отщепляющий неполные пептидные цепи от комплекса пептидил-тРНК-рибосома с образованием пептидилпуромицина; терминатор пептидного синтеза. Синефунгин (XVII) и родственные ему Н.а. – ингибиторы метилтрансферазы.

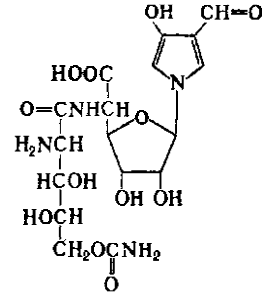
К пиримидиновым Н.а., модифицированным по моносахариду, относят производные аминоациламиногексозилцитозинов (напр., гугеротин, XVIII), к-рые ингибируют рибосомальную пептидилтрансферазу, что останавливает пептидный синтез. Туникамицины (XIX) – структурные аналоги уридиндифосфатацетилглюкозамина – подавляют процессы сборки, выделения и функционирования гликопротеидов. У т.наз. полиоксинов агликонами служат замещенный урацил или пиразол (как, напр., в случае полиоксина N, XX), а углеводной частью – замещенная 5′-амино-5′-дезоксиаллофуранозуроновая к-та. Эти соед. – сильные ингибиторы биосинтеза хитина. К Н.а. группы цитозина относят пентопиранины, напр. пентопиранин Е (XXI).



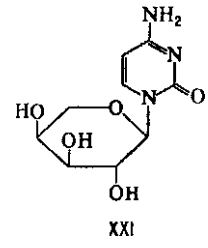
XVIII



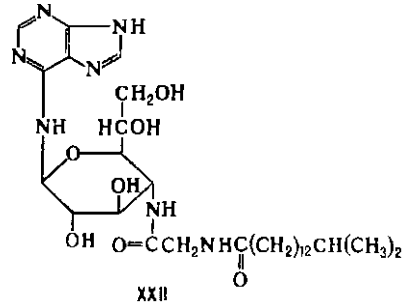
XIX



XX



XXI



XXII

Среди Н.а. иногда выделяют группу нуклеозидов, модифицированных одновременно и по агликону, и по моносахариду. К ней можно отнести, в частности, септацидин (XXII), представляющий собой N-6-замещенный аденин.

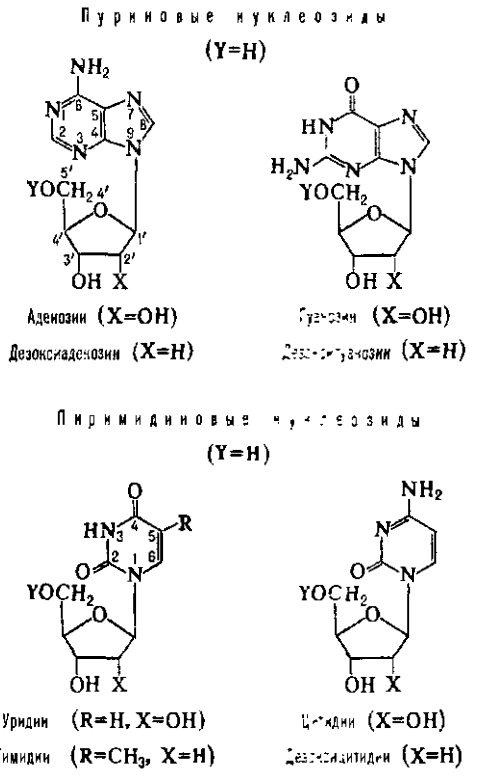
Н.а. получают обычно микробиологич. реже хим. синтезом. Применяют гл. обр. в мед.-биол. исследованиях; лишь очень немногие из них (напр., 5-азацитидин, Ара-А) используют в мед. практике.

Лит.: Suhadolnik R.J., Nucleoside antibiotics, N.Y., 1970; его же, Nucleosides as biological probes, N.Y., 1979.

М. Н. Преображенская.

НУКЛЕОЗИ́ДЫ, прир. гликозиды, молекулы к-рых состоят из остатка пуринового или пиримидинового основания, связанного через атом N с остатком D-рибозы или 2-дезокси-D-рибозы в фуранозной форме; в более широком смысле – прир. и синтетич. соед., в молекулах к-рых гетероцикл через атом N или C связан с любым моносахаридом, иногда сильно модифицированным (см. *Минорные нуклеозиды*). В зависимости от входящих в молекулу остатков моносахарида и гетероциклич. основания различают рибо- и дезоксирибонуклеозиды, пуриновые и пиримидиновые Н.

Канонические Н. (см.рис.)–аденозин (сокращенно A), гуанозин (G), цитидин (C), их 2′-дезоксианалоги, а также тимидин (T) и уридин (U)–являются компонентами *нуклеиновых кислот*. В природе Н. встречаются также в своб. состоянии (преим. в виде *нуклеозидных антибиотиков*).



Основные нуклеозиды, входящие в состав нуклеиновых к-т.

Основаниям в составе Н. в кристаллич. состоянии отвечают таутомерные формы, к-рые приведены в ф-лах. Экзоциклич. группа NH_2 частично двоесвязана, что проявляется в укорачивании связи C—N и отсутствии свободы вращения относительно нее. В р-ре в незначит. кол-вах присутствуют и др. таутомерные формы.

Основания и связанные с ними атомы практически копланарны. Кольцо дезоксирибозы в составе Н. всегда неплоское и обычно находится в C_2'- или C_3'-*эндо*-конформации (атом C соотв. в положении 2′ или 3′ располагается над фуранозным кольцом). В р-ре эти конформации находятся в динамич. равновесии. Их взаимное превращ. происходит через O_4'-*эндо*-конформацию; положение равновесия определяется природой заместителей при атомах в положениях C-2′ и C-3′.

Все природные Н. имеют β-конфигурацию N-гликозидной связи. Вращение гетероциклич. основания относительно этой связи в принципе свободное, однако сочетание ряда стабилизирующих факторов приводит к предпочтительной *анти*-ориентации в случае пиримидиновых Н. (атом O-2 направлен в сторону от сахара), тогда как пуриновые Н. встречаются как в *син*-, так и в *анти*-конформации (имидазольное кольцо направлено соотв. в сторону сахара и от него); исключение составляет гуанозин, для к-рого характерна *син*-конформация.

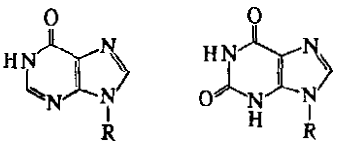
Н.–кристаллич. в-ва, имеют характерные pH-зависимые УФ спектры (см. табл.). Обладают слабыми основными св-вами; их разл. склонность к протонированию (убывает в ряду: C > G > A > T = U) используют для разделения Н. методами ионообменной хроматографии и электрофореза.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ НУКЛЕОЗИДОВ

Нуклеозид	Мол. м.	Т. пл., °C	$[\alpha]_D^*$	$\lambda_{макс}^{**}$, нм			pK_a
				кислая среда	нейтральная среда	щелочная среда	
Аденозин	267,24	235–236	−61°	257 (14,6)	260 (14,9)	259 (15,4)	3,5; 12,5
Гуанозин	283,24	>235 (с разл.)	−72° (1,4; щел.)	256 (12,3)	253 (13,6)	256–266 (11,3)	1,6; 4,2; 12,4
Уридин	244,21	165–166	+9,6° (2,0)	262 (10,1)	262 (10,1)	262 (7,45)	9,2; 12,5
Цитидин	243,21	212,5	+34,2° (2,0)	280 (13,4)	271 (9,1) 229,5 (8,3)	273 (9,2)	4,15; 12,5
Дезоксиаденозин	251,24	187–189	−26,0° (1,0)	258 (14,5)	260 (15,2)	261 (14,9)	3,8
Дезоксигуанозин	267,24	250	−30,2° (0,2)	255 (12,1)	254 (13,0)	260 (9,2)	2,5
Дезоксицитидин	227,21	200–201	+82,4° (1,31; щел.)	280 (13,2)	271 (9,0)	271 (9,1)	4,3; >13
Тимидин	242,24	183–184	+32,8° (1,04)	267 (9,65)	267 (9,65)	267 (7,4)	9,8; >13

* В скобках приводится концентрация Н. в воде, % по массе; щел.– щелочная среда. ** *В скобках приводится значение ε (в тыс. ед.).*

Хим. св-ва Н. определяются прежде всего природой углеводного и гетероциклических остатков. При действии HNO_2 происходит дезаминирование, в результате чего экзоциклич. аминогруппа превращ. в оксо- или енольную ф-цию (в результате таутомерии); аналогичные превращ. происходят при действии ферментов нуклеозиддезаминаз. При этом из цитидина образуется уридин, из аденозина – инозин, или рибоксин (ф-ла I, R – остаток рибозы; т. пл. 218 °C, $[\alpha]_D^{18}$ −49,2° при концентрации 0,91% в воде; $\lambda_{макс}$ 248,5 нм, ε 12200), из гуанозина – ксантозин (ф-ла II, R – остаток рибозы; т. пл. > 300 °C – с разл., $[\alpha]_D^{30}$ −51,2° при концентрации 1% в 0,1 н. водном р-ре NaOH; $\lambda_{макс}$ 253 нм, ε 8790).



I II

Следует также отметить ацилирование (в т.ч. фосфорилирование) и алкилирование остатков моносахарида по гидроксилам; N- и O-алкилирование по гетероциклич. основаниям (преим. в положения 3,4 пиримидинов и 6,7 пуринов); замены гидроксилов остатка моносахарида на разл. атомы и группы (H, Hal, NH_2, N_3 и др.); присоединение по 5,6-двойной связи пиримидинов (гидрирование, гидроксилирование, присоединение бисульфита и др. нуклеофилов); галогенирование (в т.ч. фторирование) и металлирование (гл. обр. получение Li-производных) пиримидинов в положение 5 с послед. заменой металла на разл. группы (преим. алкильные); аналогичное галогенирование с послед. замещением в положении 8 пуринов; 5-гидроксиметилирование с послед. превращ. CH_2OH в карбоксил и его дериватизацией; раскрытие пиримидинового кольца под действием гидразина или гидроксиламина; образование N-оксидов, дестабилизирую-

щее гетероциклич. ядро; периодатное расщепление 2′,3′-гликольной группировки остатка рибозы с образованием высокореакционноспособного диальдегида; катализируемое к-тами расщепление N-гликозидной связи (наиб. чувствительны при этом пуриновые Н. дезоксиряда). Нек-рые св-ва Н. определяются сочетанием остатков моносахарида и гетероцикла. Так, внутримол. нуклеоф. атака атома О в положении 2 пиримидина по атому С в положении 2′, 3′ или 5′ при наличии эффективной уходящей группы (напр., тозильной) приводит к соответствующим трициклическим ангидронуклеозидам – важным промежут. соед. в синтезе аналогов Н.

Природные Н. получают преим. ферментативным гидролизом ДНК или щелочным гидролизом РНК с послед. ферментативным дефосфорилированием образующейся смеси нуклеотидов (нуклеозидфосфатов) и хроматографич. разделением. Существующие эффективные методы хим. синтеза используются гл. обр. для получения неприродных Н., однако постепенно, становясь все более экономичными, они распространяются на синтез природных Н. Обычно синтез Н. осуществляют взаимод. нертриметилсилилир. основания с перацилир. моносахаридом или ацилгалогенозой (гликозидная группа ОН заменена на галоген, др. группы ОН ацилированы), сплавлением основания с перацетилир. моносахаридом или же конденсацией основания с ацилгалогенозой в присут. солей ртути. Др. путь синтеза – достройка гетероцикла в составе фрагмента, содержащего рибозу, с использованием подходящего синтона (см. *Органический синтез*), этот подход чаще всего используется в синтезе Н. с С-гликозидной связью. Синтетически получено множество Н., модифицированных по основанию и моносахариду (в т. ч. с линейной формой последнего вместо циклической), с α-конфигурацией N-гликозидной связи и т. д.

Н. используют как исходные в-ва в искусств. синтезе фрагментов ДНК (РНК) и синтезе пуклеотидов, в качестве лигандов в аффинной хроматографии, в химиотерапии вирусных, онкологич. и нек-рых др. заболеваний (напр., 3-азидо-3′-дезокситимидин, или азидотимидин, – против синдрома приобретенного иммунодефицита, рибоксин – при ишемической болезни сердца, 1-β-D-арабинофуранозилцитозин, или цитарабин, – противоопухолевый препарат).

Лит Органическая химия пуклеиновых кислот, М, 1970, Шабарова З А, Богданов А А, Химия нуклеиновых кислот и их компонентов, М, 1978, Nucleoside analogues Chemistry, biology and medical applications, ed. by R T Walker [a o], N Y – L, 1979

Ю А Берлин

НУКЛЕОПРОТЕИДЫ, комплексы нуклеиновых к-т с белками. Содержатся в каждой клетке и выполняют важные ф-ции, связанные с хранением и реализацией генетич. информации. Н. образуются с участием как ДНК (дезоксирибонуклеопротеиды, или ДНП), так и РНК (рибонуклеопротеиды, или РНП). Типичные представители РНП – *рибосомы* (комплексы рибосомных РНК с белками) и информосомы (комплексы матричных РНК с белками); типичный ДНП – *хроматин* (комплекс ДНК с *гистонами* и негистоновыми белками). К Н. относят также вирусы (бактериофаги, вирусы растений и животных без внеш. оболочки) и нуклеокапсиды вирусов (комплексы вирусных РНК и ДНК с белками у вирусов с внеш. оболочкой).

В отличие от многочисл. короткоживущих комплексов нуклеиновых к-т с белками, образующихся при биосинтезе и распаде нуклеиновых к-т (комплексы нуклеиновых к-т с ферментами их синтеза и гидролиза, с регуляторными белками и т. п.), Н. существуют в клетке длит. время.

Осн. характеристики Н.: соотношение мол. масс нуклеиновых к-т и белков (определяется хим. анализом или из значения плавучей плотности Н., измеряемой ультрацентрифугированием в градиентах плотности CsCl или Cs_2SO_4), стабильность в р-рах с разл. ионной силой, конформация и плотность упаковки нуклеиновых к-т в Н., взаимная укладка макромолекул нуклеиновых к-т и белков. Все эти параметры варьируют для разных Н. в широких пределах.

Стабильность Н. поддерживается разл. видами нуклеиново-белковых нековалентных взаимод. – водородными связями между аминокислотами и гетероциклич. основаниями, электростатич. взаимод. отрицательно заряженных фосфатных групп нуклеиновых к-т с положительно заряженными центрами белков, гидрофобными взаимод. между остатками ароматич. аминокислот и гетероциклич. основаниями и др. Диссоциацию Н. на нуклеиновые к-ты и белки вызывают агенты, разрушающие эти связи, – соли в высоких концентрациях, мочевина, ионные ПАВ (напр., додецилсульфат Na), нек-рые др. орг. в-ва (напр., фенол, формамид, диметилформамид).

Нукленново-белковые взаимод. в Н. бывают специфическими, когда белок связан с участком нуклеиновой к-ты строго определенной нуклеотидной последовательности (такие взаимод. наз. также нуклеиново-белковым узнаванием), и неспецифическими, когда с белком взаимодействует любая нуклеотидная последовательность. Специфические нуклеиново-белковые взаимод. лежат в основе обнаруженной для нек-рых Н. (напр., рибосом, вируса табачной мозаики) способности к самосборке, когда структура природного Н. может быть полностью реконструирована из его отдельных компонентов – нуклеиновых к-т и белков. Процесс образования Н. всегда сопровождается сильными изменениями конформации нуклеиновых к-т, а иногда и белков, причем в составе Н. нуклеиновая к-та имеет, как правило, существенно более компактную структуру, чем в изолир. виде.

Помимо природных Н., выделяемых из биол. объектов, существуют искусственные Н., к-рые получают из синтетич. полинуклеотидов и белков. Последние широко используют в исследованиях как модели природных Н.

Н выделяют из клеток в осн. с помощью ультрацентрифугирования и гель-электрофореза, избегая денатурирующих воздействий.

Лит Богданов А А, Леднева Р К, Нукленново-белковое узнавание, в сб Итоги науки и техники, сер Молекулярная биология, т 5, М, 1975, Нуклеиново-белковое узнавание, там же, т 17, М, 1982, Зепгер В, Принципы структурной организации нуклеиновых кислот, пер с англ, М, 1987

А А Богданов

НУКЛЕОТИ́ДЫ (нуклеозидфосфаты), эфиры фосфорной к-ты и нуклеозидов по одному или неск. гидроксилам остатка моносахарида; в более широком смысле – соед., в к-рых моносахаридный остаток нуклеозида или его неприродного аналога этерифицирован одной или неск. моно- или олигофосфатными группами. В зависимости от природы нуклеозида различают рибо- и дезоксирибонуклеотиды, пиримидиновые и пуриновые Н.

Обычно используют сокращенные обозначения Н. Напр., аденозин-5′-монофосфат, или адениловую к-ту [см. ф-лу аденозина в ст *Нуклеозиды*, Y = P(O)(OH)$_2$], обозначают 5′-АМФ, или AMP; аденозин-5′-дифосфат [Y = P(O)(OH)—OP(O)(OH)$_2$] – АДФ, или ADP; 2′-дезоксицитидин-5′-трифосфат [ф-ла дезоксицитидина, Y = P(O)(OH)OP(O)(OH)—OP(O)(OH)$_2$] – дЦТФ, или *d*CTP.

Спектральные характеристики Н. определяются нуклеозидным компонентом. Помимо значений pK_a, связанных с нуклеозидной частью молекулы, Н. имеют значения pK_a ок. 1–2 и 7, соответствующие двум ступеням ионизации фосфатной группы. Величина второй константы ионизации возрастает примерно на 0,5 при переходе от моно- к дифосфату и далее к трифосфату. В результате первичной диссоциации уже при низком значении pH от каждой фосфорной группы отщепляется по одному протону. Вблизи нейтральных значений pH от концевого фосфата отщепляется второй протон. Поэтому в физиол. условиях отрицат. заряд Н. на единицу больше числа фосфатных остатков в молекуле.

Длина эфирной связи Р—О в фосфатной группе Н. (ок. 0,16 нм) меньше длины обычной простой связи (0,171 нм); т. е. вклад π-связи близок к 35%. Вследствие sp^2-гибридизации валентный угол при атоме кислорода в группировке Р—О—R увеличен до 118–120° и вращение вокруг связи С—О более заторможено, чем вокруг связи Р—О. Почти все торсионные углы в молекуле Н. коррелируют между собой. Обычно Н. конформационно менее подвижны, чем нуклеозиды, что не исключает наличия неск. конформаций в динамич. равновесии, но сказывается на их относит. заселен-

ности. В особенности это относится к вращению вокруг N-гликозидной связи и связи между атомами C-4′—C-5′. Конформации Н. (как и нуклеозидов) стабилизируются взаимод. С—Н-атомов основания с 5′-О; в нуклеозид-5′-фосфатах фосфатная группа делает этот атом более электроотрицательным, чем в нуклеозиде, что повышает стабилизирующий эффект.

Наряду с хим. св-вами, общими со св-вами нуклеозидов, Н. характеризуются рядом особенностей. В присут. конденсирующих реагентов (напр., карбодиимидов) нуклеозидмонофосфаты способны претерпевать внутримол. этерификацию (фосфорилирование) с образованием циклических 3′,5′- или 2′,3′-фосфатов (см., напр., *Аденозинмонофосфат циклический*) или же межмол. дегидратацию, приводящую, в зависимости от условий, к динуклеозидпирофосфатам или продуктам олиго- и поликонденсации (олиго- и полинуклеотидам). Действие аналогичных реагентов превращает нуклеозидтрифосфаты в циклич. триметафосфаты. Фосфорилирование по своб. гидроксилам или имеющимся остаткам фосфорной к-ты приводит к разл. полифосфатам. Фосфатная группа в Н. может быть отщеплена действием ферментов (*фосфатаз*), что приводит к нуклеозидам, проалкилирована (наряду с N-атомами) с образованием преим. моноэфиров Н. или же превращена в фосфамидную группу.

Н.– мономерные звенья и промежут. продукты биосинтеза *нуклеиновых кислот* и нуклеотидкоферментов (см. *Коферменты*), участники мн. др. процессов в обмене в-в (см., напр., *Аденозинфосфорные кислоты*), исходные в-ва для хим. и хим.-ферментативного синтеза олиго- и полинуклеотидов. Они широко применяются в биол. исследованиях. Так, мн. нуклеозид-5′-трифосфаты, модифицированные по моносахаридному остатку (с заменой гидроксила в положении 3′ на атом Н, др. атом или группу), включаются с помощью полимераз в цепь нуклеиновой к-ты, обрывая ее рост (терминация цепи). Благодаря этому такие Н. широко используют при выяснении первичной структуры нуклеиновых к-т (метод Сенгера).

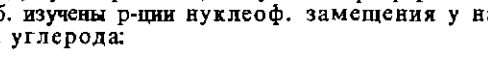
Нуклеозид-5′-трифосфаты во мн. случаях являются биоактивир. формами физиологически активных нуклеозидов; последние благодаря отсутствию заряда эффективнее проникают через клеточную мембрану и, т. обр., служат ср-вом доставки Н. в клетку.

Нек-рые Н., напр. АТФ, применяют в медицине. См. также *Гуанозинтетрафосфат*.

Лит.: Зенгер В., Принципы структурной организации нуклеиновых кислот, пер. с англ., М., 1987. См. также лит. при ст. *Нуклеозиды*. *Ю. А. Берлин.*

НУКЛЕОФИ́ЛЬНЫЕ РЕА́КЦИИ, гетеролитич. р-ции орг. соед. с нуклеоф. реагентами (нуклеофилами, от лат. nucleus – ядро и греч. philéō – люблю). К нуклеофилам относят анионы и молекулы (орг. и неорг.), к-рые при участии в р-ции отдают свою пару электронов на образование новой связи. Общая черта Н.р.– атака нуклеофила по электронодефицитному центру, завершающаяся присоединением реагента или замещением уходящей группы, напр. нуклеоф. замещение у насыщ. атома углерода или в ароматич. кольце, нуклеоф. присоединение к карбонильной группе или алкенам и алкинам, нуклеоф. замещение у карбонильного атома углерода, нуклеоф. замещение у атома фосфора.

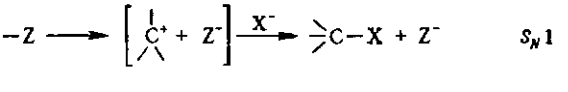
Наиб. изучены р-ции нуклеоф. замещения у насыщ. атома углерода:



Р-ции такого типа обычно используют также для качеств. и количеств. определения понятий, характеризующих Н.р.

В этих р-циях нуклеофилом является частица X:, предоставляющая орг. субстрату пару электронов. Для уходящей со своей парой электронов группы Z: принято назв. нуклеофуг (от лат. nucleus – ядро и fugio – убегаю). На скорость и механизм р-ции нуклеоф. замещения определяющее влияние оказывают нуклеоф. реакц. способность (или нуклеофильность, «нуклеофильная сила») реагента X:, нуклеофугная реакц. способность (или нуклеофугность) уходящей группы Z:, природа субстрата и условия р-ции (т-ра, р-ритель, давление и т. д.). Нуклеофильность, в отличие от основности, является величиной кинетической, а не термодинамической, т. е. количеств. мерой нуклеоф. реакц. способности служит константа скорости р-ции, а не константа равновесия.

Различают два предельных случая р-ций нуклеоф. замещения – мономол. процесс S_N1 и бимолекулярный (синхронный) S_N2:



Механизм нуклеоф. замещения существенно зависит от природы субстрата и р-рителя. Так, процессы S_N1 реализуются в полярных р-рителях (H_2O, CH_3OH, AcOH и др.), способствующих гетеролизу связи C—Z, и в р-циях с субстратами, содержащими третичный, аллильный или бензильный атом С. Процессы S_N2 в меньшей степени зависят от р-рителя и наиб. характерны для субстратов с первичным атомом С.

При мономол. процессе первоначально под действием р-рителя происходит ионизация субстрата с образованием трехкоординац. карбкатиона и нуклеофуга (эта стадия обычно определяет скорость всего процесса), а затем следует быстрая стадия связывания карбкатиона с нуклеофилом. При этом атака нуклеофила равновероятна с обеих сторон, и в случае асимметрич. реакц. центра обычно наблюдается образование рацематов. При бимол. процессе образуется пятикоординац. переходное состояние, причем атака нуклеофила осуществляется со стороны, противоположной уходящему заместителю, что приводит к обращению конфигурации, напр. т. наз. вальденовское обращение (см. *Динамическая стереохимия*).

Р-ция S_N1 обычно имеет суммарный 1-й порядок; скорость ее, как правило, не зависит от природы нуклеофила и его концентрации, но сильно зависит от природы нуклеофуга и р-рителя. Кинетика р-ции S_N2 описывается ур-нием 2-го порядка – первого по субстрату и первого по нуклеофилу. Скорость р-ции в этом случае зависит как от концентрации, так и от хим. природы нуклеофила.

Известно неск. подходов к количеств. оценке нуклеоф. реакц. способности реагента X: на основе корреляц. соотношений как в S_N2-, так и S_N1-процессах. Для р-ций S_N2 в воде или метаноле наиб. широко применяют ур-ние Свена–Скотта $\lg(k/k_0) = S \cdot n$, где k и k_0 – константы скорости р-ции субстрата соотв. с данным нуклеофилом и водой, S – параметр чувствительности субстрата к изменению нуклеофила ($S = 1$ для стандартного субстрата – CH_3Br), n – параметр нуклеофильности реагента (табл. 1).

Табл. 1.–ЗНАЧЕНИЕ ПАРАМЕТРА НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ n ДЛЯ НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ (вода, 25 °С)

Нуклеофил X:	n	Нуклеофил X:	n
$S_2O_3^{2-}$	6,38	HPO_4^{2-}	3,80
SO_3^{2-}	5,16	HCO_3^-	3,80
CN^-	5,10	Cl^-	3,04
I^-	5,04	CH_3COO^-	2,72
SCN^-	4,77	SO_4^{2-}	2,5
HO^-	4,20	F^-	2,0
N_3^-	4,00	NO_3^-	1,03
Br^-	3,89	CH_3OH	0,7
		H_2O	0,00

Для процессов типа S_N1 справедливо корреляц. ур-ние Ритчи $\lg(k/k_0) = N_+$. Оно получено измерением скоростей р-ций с использованием в качестве субстратов карбкатионов, стабилизированных арильными заместителями трифенилметанового ряда.

Параметр нуклеофильности N_+ характеризует реакц. способность нуклеофила в определенном р-рителе; в воде величины N_+ близки к параметрам *n*.

Величины параметров нуклеофильности могут заметно меняться в зависимости от конкретной Н.р., однако общая тенденция изменения нуклеофильности обычно сохраняется. Так, практически во всех Н.р. OH^-, CN^-, RS^-, I^- и Br^- проявляют себя как сильные нуклеофилы, а H_2O, CH_3OH, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-} – как слабые.

Мерой нуклеофугности могут служить константы скорости сольволиза (протекающего по механизму S_N1) однотипных субстратов, отличающихся лишь природой уходящей группы (табл. 2).

Табл. 2.- ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ СОЛЬВОЛИЗА ($k_{отн}$) НЕКОТОРЫХ УХОДЯЩИХ ГРУПП [субстрат – $Ph(CH_3)CHZ$ в 80%-ном водном этаноле, 75 °С]

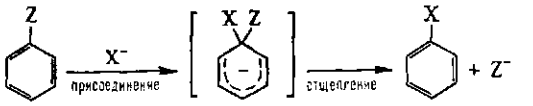
Нуклеофуг Z:	$k_{отн}$	Нуклеофуг Z:	$k_{отн}$
CH_3COO^-	$1{,}4\cdot10^{-6}$	I^-	91
n-$NO_2C_6H_4COO^-$	$5{,}5\cdot10^{-6}$	2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2O$	$5{,}5\cdot10^{2}$
F^-	$9\cdot10^{-6}$	$CH_3SO_2O^-$ (мезилат)	$3{,}0\cdot10^{4}$
Cl^-	1,0	n-$CH_3C_6H_4SO_2O^-$ (тозилат)	$3{,}7\cdot10^{4}$
CF_3COO^-	2,5	n-$NO_2C_6H_4SO_2O^-$	$4{,}4\cdot10^{5}$
NO_3^-	7,2	$CF_3SO_2O^-$ (трифлат)	$1{,}4\cdot10^{8}$
Br^-	14	$C_4F_9SO_2O^-$	$2{,}8\cdot10^{8}$

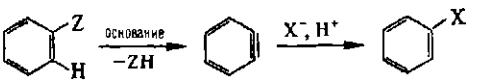
К «хорошим» нуклеофугам относят орг. сульфонат-(тозилат, мезилат, трифлат), фторсульфат-(FSO_3^-) и перхлорат-анионы(ClO_4^-). Ковалентные орг. производные этих анионов широко используют в качестве алкилирующих реагентов – чрезвычайно активных субстратов в Н.р. Еще более хорошие нуклеофугные частицы – азот из алкилдиазониевых солей ($\overset{+}{RN_2}$), трехвалентный иод (напр., группа ICl_2), вода из протонир. спирта ($\overset{+}{ROH_2}$) и простой эфир из триалкилоксониевых солей ($\overset{+}{ROR_2}$); однако алифатич. субстраты, содержащие в своей структуре эти группы, при комнатной т-ре обычно неустойчивы и используются лишь в качестве активных интермедиатов, генерируемых непосредственно в реакц. среде.

Существует неск. разл. подходов к теоретич. интерпретации понятий нуклеофильности и нуклеофугности и к оценке факторов, влияющих на их величину. Осн. факторы – основность (кислотиость), поляризуемость, сольватац. эффекты, величины потенциалов ионизации и окисления, стерич. и электростатич. эффекты, наличие своб. электронной пары у атома, соседнего с нуклеоф. центром, прочность связи с атомом углерода. Следует отметить, что прямой корреляции нуклеофильности с к.-л. одним из этих параметров обычно нет, как нет и корреляции между нуклеофильностью и нуклеофугностью; напр., тиолят-анион RS^- – хороший нуклеофил, но слабое основание и «плохая» уходящая группа, гидроксид-анион HO^- – хорошее основание и нуклеофил, но плохая уходящая группа. Анионы самых сильных к-т – хлорной и трифторметансульфоновой – хорошие нуклеофуги и в то же время способны проявлять нуклеофильные свойства.

Нуклеоф. замещение в алифатич. ряду имеет исключительно важное значение для орг. синтеза, позволяя целенаправленно заменять функц. группы, а также конструировать углеродный скелет молекулы путем использования С-нуклеофилов (напр., металлоорг. соединений).

Нуклеоф. замещение в ароматич. ряду (ароматич. нуклеоф. замещение) обычно сильно затруднено и может протекать по механизмам «присоединение – отщепление» или через промежут. образование дегидробензола (ариновый механизм):

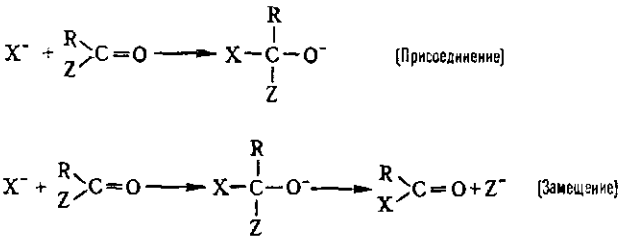




В первом случае первоначально происходит присоединение нуклеофила к ароматич. субстрату с образованием промежут. продукта (иногда стабильного – т. наз. комплекс Майзенхаймера), отщепление нуклеофуга от к-рого приводит к конечному продукту замещения. Электроноакцепторные заместители в ядре (NO_2, COR, CN и др.) стабилизируют интермедиат и способствуют быстрому протеканию р-ции. Так, если галоген в хлорбензоле можно заместить действием щелочи в очень жестких условиях (400 °С; 4,5 МПа), то 2,4-динитрохлорбензол и 2,4,6-тринитрохлорбензол реагируют с нуклеоф. реагентами при комнатной т-ре или умеренном нагревании.

Ариновый механизм обычно реализуется в р-циях арилгалогенидов с сильными основаниями, напр. $NaNH_2$ в NH_3.

Очень важны для орг. синтеза р-ции нуклеоф. присоединения и замещения у карбонильного атома углерода:



В нек-рых случаях процесс останавливается на стадии присоединения, напр. в р-циях HCN с альдегидами и кетонами с получением цианги дринов. В др. случаях (обычно когда Z: хороший нуклеофуг, напр. галоген или вода) образуются продукты замещения. К этому типу процессов относят практически важные р-ции этерификации (эти р-ции протекают при наличии кислотного катализа): $RCOOH + R'OH \rightarrow RCOOR' + H_2O$, а также р-ции карбонильных производных с С-нуклеофилами, приводящие к возникновению новой связи углерод–углерод.

Нуклеоф. присоединение к кратной связи углерод–углерод обычно возможно лишь при наличии в молекуле субстрата электроноакцепторных заместителей. Примером может служить присоединение нуклеоф. реагентов (напр., воды) к α,β-непредельным к-там: $CH_2{=}CHCOOH + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2COOH$. К частному случаю нуклеоф. присоединения к двойной связи можно отнести очень важную для орг. синтеза *Михаэля реакцию*.

Лит.: Хадсон Р. Ф., в кн.: Реакционная способность и пути реакций, пер. с англ., М., 1977, с. 175–261; Керн Ф., Сандберг Р., Углубленный курс органической химии, пер. с англ., М., 1981; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., М., 1987, т. 2, с. 11–243; там же, т. 3, с. 5–45; Ibne-Rasa K. M., «J. Chem. Educ.», 1967, v. 44, № 2, p. 89–94; Stirling C. J. M., «Acc. Chem. Res.», 1979, v. 12, p. 198–203; Harris J. M., McManus S. P., Nucleophilicity, Wash., 1987.

В. В. Жданкин.

НУКЛИ́Д, совокупность атомов с определенными значениями заряда ядра *Z* (числом протонов в ядрах) и массового числа *A* (суммой чисел протонов *Z* и нейтронов *N* в ядрах). Для обозначения Н. используют назв. элемента, к к-рому через дефис присоединяют значение *A* (напр., кислород-16,

иод-131, уран-235), или символ хим. элемента, рядом с к-рым вверху слева указывают A (^{16}O, ^{131}I, ^{235}U). Масса атома Н., выраженная в *атомных единицах массы* (а. е. м.), округленно равна A (только у одного Н. ^{12}C значение массы атома в а. е. м. целочисленно и в точности равно 12). Точные значения масс атомов отдельных Н. определяют экспериментально методом масс-спектрометрии. В принципе масса атома каждого Н. равна сумме масс протонов и нейтронов, входящих в состав ядер, минус масса, отвечающая энергии связи протонов и нейтронов в ядре (т. наз. дефект массы), плюс масса электронов, образующих электронную оболочку атома, минус масса, отвечающая энергии связи электронов с ядром. Для Н. легких элементов массы атомов обычно несколько меньше массовых чисел (напр., масса ^{16}O 15,99491464 а. е. м.), для Н. тяжелых элементов массы атомов м. б. несколько больше массовых чисел (напр., масса ^{232}Th 232,038053805 а. е. м.).

Н. подразделяют на стабильные и радиоактивные (радионуклиды). У каждого элемента с четным Z (до $Z = 82$) существует 2 или более стабильных Н., встречающихся в природе, у элементов с нечетными Z м. б. 1 или самое большее 2 стабильных нуклида; у «нечетных» элементов Tc ($Z = 43$), Pm ($Z = 61$) и у всех «нечетных» элементов с $Z \geqslant 85$ стабильных Н. нет, все Н. радиоактивны. Всего стабильных Н. ок. 270; из всех радионуклидов ок. 50 встречаются в природе, остальные радионуклиды (ок. 1700) получены искусственно. В настоящее время радионуклиды известны практически у всех элементов. Мн. стабильные и радиоактивные Н. используются как *изотопные индикаторы* (меченые атомы). В СССР промышленно производится ок. 140 радионуклидов и большое число препаратов, обогащенных определенными стабильными Н.

Для систематики Н. предложены разл. графич. формы; наиб. распространение получила таблица нуклидов, разработанная учеными ФРГ и приведенная, в частности, в т. 3 «Физической энциклопедии» (издательство «Советская энциклопедия», М., 1991). Наиб. надежные результаты эксперим. определения характеристик радионуклидов приведены в издании: «Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения». Публикация 38-й Международной комиссии по радиац. защите (МКРЗ: В 2 ч., 4 кн., пер. с англ., М., 1987). Точные значения масс отдельных стабильных Н. и данные об их распространенности в природе содержатся в публикации ИЮПАК (см. «Pure and Appl. Chem.», 1984, v. 56, № 6, p. 695–768).

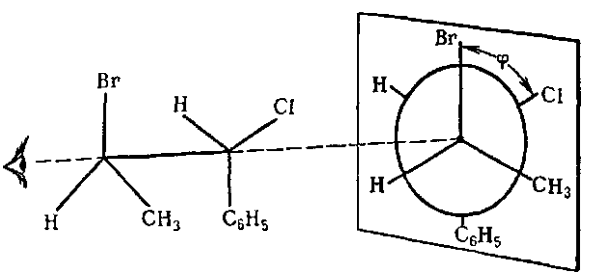
Н. одного элемента наз. *изотопами*: Н. разл. элементов с одинаковыми значениями A – *изобарами*. Возможно существование двух и даже трех стабильных изобаров (напр., ^{96}Zr, ^{96}Mo и ^{96}Ru). Из-за различий в энергиях связи протонов и нейтроиов в ядрах точные значения масс отдельных изобаров различаются между собой. Н. разл. элементов с одинаковым значением N наз. *изотонами* (напр., ^{95}Mo, ^{96}Tc, ^{97}Ru).

Для ядер стабильных Н. с Z приблизительно до 20–25 число протонов примерно равно числу нейтронов, по мере дальнейшего увеличения Z для стабильных Н. отношение числа нейтронов в ядре к числу протонов постепенно увеличивается до 1,5. Ядра Н., содержащие большее число нейтронов, чем это соответствует стабильным ядрам данного элемента, при радиоактивном распаде обычно испускают β^--частицы, причем Z увеличивается на 1; ядра Н., обедненные нейтронами, м. б. как β^+-радиоактивными, так и претерпевать электронный захват, при этом Z уменьшается на 1 (см. *Радиоактивность*).

Распространенность Н. в земной коре зависит от мн. факторов, определяющих устойчивость ядер (энергии связи протонов и нейтронов в них), и от первонач. условий, при к-рых образовывались эти Н. Наиб. распространен в земной коре ^{16}O, ядра к-рого содержат по 8 протонов и нейтронов и являются «дважды магическими». В прир. смеси изотопов кислорода на ^{16}O приходится 99,762 ат. %. Наим. распространенным из стабильных Н. является ^3He (в прир. смеси изотопов гелия на долю ^3He приходится 0,000138 ат. %). В космосе наиб. распространен ^1H. Нек-рые Н. постоянно образуются в результате *ядерных реакций* и постепенно накапливаются в земной коре (гелий-3, изотопы свинца и др.). Содержание в земной коре прир. долгоживущих радионуклидов (^{40}K, ^{87}Rb, ^{235}U и др.) постепенно уменьшается вследствие радиоактивного распада. Существуют и такие прир. радионуклиды, убыль к-рых за счет радиоактивного распада постоянно компенсируется их образованием в результате радиоактивного распада др. радионуклидов, и поэтому их содержание в земной коре практически не меняется. Так, общее содержание At в земной коре (из прир. радионуклидов At наиб. устойчив α-радиоактивный ^{210}At, период полураспада к-рого $T_{1/2}$ 8,1 ч), несмотря на его быстрый распад, остается практически постоянным и равным 70 мг (в толще земной коры на глубине до 1,6 км), так как At постоянно образуется как член радиоактивных рядов урана-238 и урана-235 (см. *Радиоактивные ряды*).

С. С. Бердоносов.

НЬЮ́МЕНА ФО́РМУЛЫ (проекции Ньюмена), один из способов изображения трехмерных структур молекул насыщ. соед. на плоскости. Молекулу рассматривают вдоль выбранной (как правило, углерод-углеродной) связи, проецируя ее на плоскость, перпендикулярную этой связи. Для наглядности изображения между двумя углеродными атомами мысленно помещают непрозрачный круг. При этом проекции трех связей ближнего к наблюдателю атома углерода изображают линиями, расходящимися под углом 120° из центра круга. Проекции трех связей дальнего атома углерода «выглядывают» из-за круга также под углом 120° друг к другу:



Для обозначения разл. конформаций молекулы используют торсионный угол φ – двугранный (диэдральный) угол между двумя старшими заместителями при связи C—C, к-рый отсчитывают по часовой стрелке. Коиформация с углом φ, кратным 60°, имеют спец. обозпачения (см. *Номенклатура стереохимическая*).

Н.ф. предложены М. Ньюменом в 1955.

А. Г. Кутателадзе.

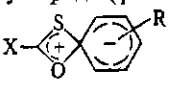
НЬЮ́МЕНА–КВО́РТА РЕА́КЦИЯ (Ньюмена–Кворта перегруппировка), термич. перегруппировка О-арилтиокарбаматов в S-арилтиокарбаматы, напр.:

$$ArOC(S)N(CH_3)_2 \rightarrow ArSC(O)N(CH_3)_2$$

Термолиз проводят при т-ре ок. 300 °С в инертной атмосфере без р-рителя или в инертном р-рителе. Выход S-арилтиокарбаматов обычно 70–95%.

Аналогичпо осуществляются перегруппировки эфиров тионкарбоновых к-т в эфиры тиолкарбоновых к-т (т. наз. перегруппировка Шёнберга, открыта А. Шёнбергом в 1930), О-эфиров дитиоугольной к-ты (ксантогенатов) в S-эфиры этой же к-ты. Показано, что все эти перегруппировки осуществляются через четырехцентровое переходное состояние в результате ипсо-атаки по атому углерода (ф-ла I).

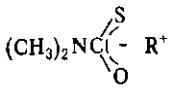
Перегруппировка легко протекает даже при наличии в ароматич. кольце дезактивирующих алкильных групп. Образование побочных продуктов отмечено только в случае миграции 2-*трет*-бутил-4,6-динитрофенильного радикала.



I

X = NR'_2, OAr, SR'

В условиях, подобных Н.–К.р., перегруппировка ROC(S)—$N(CH_3)_2$ осуществляется легко только в тех случаях, когда молекула содержит О-бензильную, О-бензгидрильную или О-алкильную группу, имеющую в β-положении гетероатом с неподелепной электронной парой. В этих случаях интермедиатом является ионная пара (II).



II

Изомеризация О-аллильных и замещенных О-аллильных тионоэфиров происходит в очень мягких условиях по механизму [3,3]-сигматропного сдвига:

$$RR'C{=}CHCHR''OC(S)SR''' \rightarrow R''CH{=}CHC(RR')SC(O)SR'''$$

Н.–К.р. используют для синтеза тиофенолов, к-рые получают гидролизом S-ариддиалкилтиокарбаматов. Она открыта М. Ньюменом и независимо от него Х. Квортом в 1966.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 138–40; Newman M.S., Karnes H.A., «J. Org. Chem.», 1966, v. 31, № 12, p. 3980–84; Kwart H., Evans E.R., «J. Org. Chem.», 1966, v. 31, № 2, p. 410–13.

В. Н. Дроздов.

О

ОБЕЗВО́ЖИВАНИЕ И ОБЕССО́ЛИВАНИЕ НЕ́ФТИ, подготовка нефти к переработке путем удаления из нее воды, минер. солей и мех. примесей. При добыче нефти неизбежный ее спутник – пластовая вода (от < 1 до 80–90% по массе), к-рая, диспергируясь в нефти, образует с ней эмульсии типа «вода в нефти» (дисперсионная фаза – нефть, дисперсная – вода). Их формированию и стабилизации способствуют присутствующие в нефти прир. эмульгаторы (асфальтены, нафтены, смолы) и диспергир. мех. примеси (частицы глины, песка, известняка, металлов). Пластовая вода, как правило, в значит. степени минерализована хлоридами Na, Mg и Ca (до 2500 мг/л солей даже при наличии в нефти всего 1% воды), а также сульфатами и гидрокарбонатами и содержит мех. примеси.

Наличие в нефти указанных в-в и мех. примесей оказывает вредное влияние на работу оборудования нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ): 1) при большом содержании воды повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижается их производительность, возрастает расход энергии; 2) отложение солей в трубах печей и теплообменников требует их частой очистки, уменьшает коэф. теплопередачи, вызывает сильную коррозию (хлориды Ca и Mg гидролизуются с образованием HCl); кроме того, соли и мех. примеси, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах – мазуте и гудроне, ухудшают их качество.

Обезвоживание нефти проводят путем разрушения (расслоения) водно-нефтяной эмульсии с применением деэмульгаторов – разл. ПАВ, к-рые, адсорбируясь на границе раздела фаз, способствуют разрушению капель (глобул) диспергированной в нефти воды. Однако даже при глубоком обезвоживании нефти до содержания пластовой воды 0,1–0,3% (что технологически затруднительно) из-за ее высокой минерализации остаточное содержание хлоридов довольно велико: 100–300 мг/л (в пересчете на NaCl), а при наличии в нефти кристаллич. солей – еще выше. Поэтому одного только обезвоживания для подготовки к переработке нефтей большинства месторождений недостаточно. Оставшиеся в нефти соли и воду удаляют с помощью принципиально мало отличающейся от обезвоживания операции, наз. обессоливанием. Последнее заключается в смешении нефти со свежей пресной водой, разрушении образовавшейся эмульсии и послед. отделении от нефти промывной воды с перешедшими в нее солями и мех. примесями.

Первичную подготовку нефти осуществляют на нефтепромыслах обычно термохим. обезвоживанием в присут. деэмульгатора при 50–80 °C и атм. давлении или при 120–160 °C и давлении до 1,5 МПа. После такой обработки нефть содержит, как правило, до 1800 мг/л хлоридов, до 0,5–1,0 и 0,05% по массе соотв. воды и мех. примесей.

В соответствии с требованиями нефтеперерабатывающей пром-сти нефть, направляемая на первичную перегонку, должна содержать не более 3 мг/л солей, 0,2 и 0,005% по массе воды и мех. примесей (в связи с тенденцией углубления переработки нефти эти показатели м. б. ужесточены). Дополнит. очистку на НПЗ нефти, поступающей с нефтепромыслов, проводят электротермохим. методом, сочетающим термохим. отстаивание с электрич. обработкой водно-нефтяной эмульсии. Разрушение ее основано на том, что при

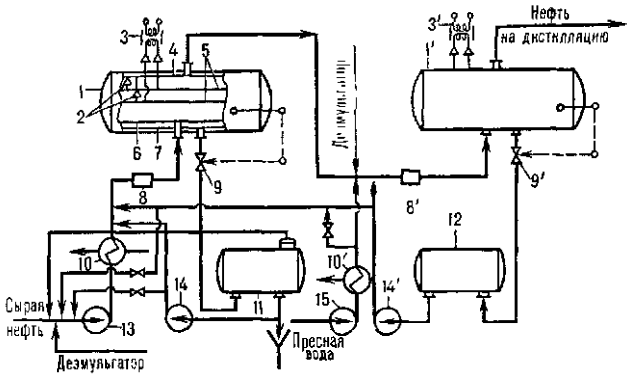
ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ И РАБОТЫ ЭЛЕКТРООБЕССОЛИВАЮЩИХ УСТАНОВОК

Типичная нефть	Сырье			ЭЛОУ				
	плотн. (при 20 °С), кг/м³	содержание хлоридов, мг/л	т-ра подогрева, °С	число ступеней	давление в электродегидраторе, МПа	уд. производительность электродегидратора, м³/(м³·ч)	расход	
							воды, % по объему	деэмульгатора, г/т	щелочи, г/т
Западно-Сибирская	850	<300	60–80	2	0,4–1,2	1–3	3–5	5–10	–
Ромашкинская	865	<300	80–100	2	0,4–1,2	0,75–2,25	5–10	10–15	
	865	>300	80–100	3	0,4–1,2	0,75–2,0	4–7	10–25	–
Арланская	890	<100	80–120	2	0,4–1,4	0,5–1,5	5–10	10–20	30
	890	>100	80–120	3	0,4–1,4	0,5–1,25	4–7	15–25	30
Мордово-Кармальская (битуминозная)	940	<300	150	3	1,0–1,5	0,33	4–7	До 50	

попадании в перем. электрич. поле капли воды поляризуются и взаимод. между собой как крупные диполи. При достаточно близком расстоянии между каплями силы взаимод. настолько велики, что происходит сближение капель и их коалесценция. Кроме того, вероятность столкновения и слияния капель значительно возрастает из-за броуновского движения и синхронной вибрации их с электрич. полем. Установки для удаления из нефти примесей этим методом паз. электрообессоливающими (ЭЛОУ) и, наряду с НПЗ, сооружаются иногда на нефтепромыслах; в последнем случае нефть кроме обезвоживания подвергается также обессоливанию.

На НПЗ нефть очищают в неск. ступенях ЭЛОУ (обычно в двух, реже в одной или трех). Гл. элемент технол. схемы – электродегидратор, в к-ром водно-нефтяная эмульсия разрушается в электрич. поле напряженностью 1–3 кВ/см, создаваемом между двумя горизонтальными электродами, к-рые подвешены на изоляторах на середине высоты аппарата. Эмульсия вводится в меж- или подэлектродную зону либо одновременно в обе (в этом случае используют третий электрод). На ЭЛОУ эксплуатируются электродегидраторы трех типов: вертикальные (объем 30 м³) на отдельных малотоннажных установках мощностью 0,6–1,2 млн. т/год обессоленной нефти; шаровые (600 м³) на установках мощностью 2–3 млн. т/год, совмещенных, как правило, с атм. либо атм.-вакуумными установками (АТ или АВТ; см. *Дистилляция нефти*); горизонтальные в крупнотоннажных блоках (6–9 млн. т/год), встроенных в АТ и АВТ.

Очистка нефти в двухступенчатых ЭЛОУ осуществляется след. образом (см. рис.). На 1-й ступени сырая нефть подается насосом 13 через теплообменник 10, где она нагревается, в смеситель 8, в к-ром смешивается с промывной водой и деэмульгатором; в электродегидраторе 1 образовавшаяся



Принципиальная схема электрообессоливающей установки (позиции со штрихом – оборудование 2-й ступени): 1, 1′ – электродегидраторы, 2 – подвесные изоляторы; 3, 3′ – высоковольтные трансформаторы; 4, 7 – коллекторы обессоленной нефти и дренажной воды, 5 – электроды; 6 – распределитель ввода сырья; 8, 8′ – смесители; 9, 9′ – клапаны автоматич. отвода дренажной воды; 10, 10′ – теплообменники; 11, 12 – отстойник и промежут. емкость дренажной воды; 13, 15 – насосы сырья и пресной воды; 14, 14′ – насосы дренажной воды.

водно-нефтяная эмульсия разделяется на две фазы. Обезвоженная и частично обессоленная нефть поступает во 2-ю ступень; сначала в смеситель 8′, а затем в виде эмульсии с водой – на окончат. очистку в электродегидратор 1′; обезвоженная и обессоленная нефть направляется на дистилляц. установку. Пресная промывная вода насосом 15 подается в теплообменник 10′, подогревается до 60–70 °С и смешивается с нефтью перед смесителем 8′. Отстоявшаяся в электродегидраторе 1′ дренажная вода с помощью клапана 9′ поступает в емкость 12, откуда насосом 14′ направляется для смешения с нефтью перед 1-й и частично перед 2-й ступенями. Дренажная вода, отстоявшаяся в электродегидраторе 1, через клапан 9 подается в отстойник 11, из к-рого после отстаивания и отделения от эмульгир. нефти частично отводится в канализацию, а частично используется для промывки нефти в 1-й ступени. Нефть, отстоявшаяся в емкости 11, смешивается с сырой нефтью на приеме сырьевого насоса 13. В схеме предусмотрены две возможные точки ввода промывной воды в нефть перед 1-й ступенью: на приеме насоса 13 и после насоса 10 перед смесителем 8.

Осн. параметры процесса приведены в таблице. Применяемые на ЭЛОУ деэмульгаторы (преим. неионогенные, напр. блоксополимеры пропилен- и этиленоксидов с пропилгликолем) подают в нефть в виде 1–2%-ных водных р-ров перед 1-й ступенью или раздельно по ступеням либо без разбавления (нефтерастворимые) только перед 1-й ступенью. При обессоливании ряда нефтей (напр., прикамских или арланских) наряду с деэмульгатором используют щелочь в кол-ве, необходимом до доведения pH дренажной воды до 7. Глубокое обессоливание нефти обеспечивается добавлением в каждой ступени 4–10% по объему промывной воды. На мн. ЭЛОУ сокращение расхода пресной воды достигают ее подачей только на последнюю ступень и повторным использованием отстоявшейся воды: со ступени на ступень и внутри их. Полнота вымывания солей из нефти в значит. мере зависит от степени ее смешения с промывной водой и деэмульгатором. Применительно к технол. режиму обессоливания каждой нефти существуют оптим. условия смешения, регулируемого перепадом давления (от 0,05 до 0,2 МПа) на смесит. устройстве.

Затраты на обессоливание относительно невелики и составляют в зависимости от вида сырья, глубины его очистки и используемой технологии 0,15–0,6 руб./т, расход электроэнергии 0,2–0,8 кВт·ч/т нефти.

Лит.: Байков Н. М., Позднышев Г. Н., Мансуров Р. И., Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды, М., 1981; Левченко Д. Н., Бергштейн Н. В., Николаева Н. М., Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях, М., 1985; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985, с. 96–111.

Ф. М. Хуторянский.

ОБЕСФТО́РЕННЫЕ ФОСФА́ТЫ, см. *Кормовые фосфаты.*

О́БЖИГ, см. *Печи. Пирометаллургия.*

ОБЛЕПИ́ХОВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

ОБМЕ́Н ВЕЩЕ́СТВ (метаболизм), совокупность хим. процессов, обеспечивающих жизнедеятельность организма. Хим. превращ. в организме осуществляются в двух противо-

положных направлениях – синтез сложных соед. из более простых (анаболизм, или ассимиляция) и расщепление сложных соед. до более простых (катаболизм, или диссимиляция).

Первонач. представления об О.в. возникли в связи с изучением процессов обмена между организмами и внеш. средой (т. наз. внешний, или общий, О. в.). Послед. исследования превращений в-в внутри организма привели к представлениям о внутреннем, или промежуточном, О. в.

Во внутреннем и внешнем О. в. принято различать структурный (пластический) и энергетический обмены. В структурном обмене рассматривают превращения разл. соед. в организме, их перенос (транспорт) внутри организма и между организмом и средой. В энергетич. обмене рассматривают превращения хим. энергии, образующейся в О. в., в тепло, мышечную работу, а также механизмы ее использования в активном транспорте, биосинтезе и др.

В соответствии с природой участвующих в О. в. соед. различают орг. обмен (обмен углеводов, липидов, азотсодержащих соед. и др.) и минер. обмен (водно-солевой обмен и обмен микроэлементов); в физиологии выделяют также газовый обмен. О. в. с участием свободного O_2 наз. аэробным, без участия O_2 – анаэробным. Ввиду различий О. в. у организмов, принадлежащих к разл. таксономич. группам, выделяют О.в. растений, животных, микроорганизмов, а также более мелких таксономич. единиц, напр. О.в. млекопитающих, злаковых, дрожжей, человека, бактерии Escherichia coli. При изучении О.в. учитывают половые и возрастные различия, а также отклонения в О.в., вызванные влиянием внеш. среды и питания. Раздельно рассматривают О.в. в разл. тканях и органах. Устойчивые отклонения О.в. от нормы квалифицируют как болезни О.в.

Структурный обмен

В зависимости от того, в какой хим. форме живые организмы способны усваивать из внеш. среды углерод, они делятся на две большие группы – автотрофы и гетеротрофы. Для первых осн. источником углерода служит CO_2, для вторых – разл. орг. соединения. Автотрофное питание осуществляют зеленые растения и фотосинтезирующие бактерии, гетеротрофное – животные и грибы. У микроорганизмов встречаются тот и др. типы питания. О.в. автотрофных организмов является по преимуществу анаболическим, гетеротрофных – катаболическим. Основу пластического обмена составляет органический обмен. Традиционное разделение его на углеводный обмен, липидный обмен и обмен азотсодержащих соединений обусловлено большой распространенностью в живой природе соед. этих классов и различием их свойств.

Субстратами орг. обмена являются в-ва, поступающие из внеш. среды, и в-ва внутр. происхождения. В процессе О.в. часть конечных продуктов выводится во внеш. среду, др. часть используется организмом. Конечные продукты орг. обмена в тканях, способные накапливаться или расходоваться в зависимости от условий существования организма (напр., триацилглицерины, гликоген, крахмал, проламины), наз. запасными, или резервными, в-вами. Если скорость поглощения субстратов превосходит скорость выведения конечных продуктов, то анаболизм преобладает над катаболизмом и организм развивается или накапливает резервные в-ва. При равенстве этих скоростей рост организма прекращается и О.в. переходит в состояние, близкое к стационарному. В случае превышения скорости выведения конечных продуктов над скоростью потребления после истощения запаса резервных в-в организм обычно погибает. Последнее наблюдается при искусств. ограничении потребления внеш. субстратов (напр., алиментарная дистрофия при голодании животных, самосбраживание дрожжей в условиях дефицита углеводов) или в естеств. условиях (напр., при интенсивном дыхании плодов и семян растений).

Гл. катаболич. процесс в О.в. – биол. окисление (совокупность р-ций окисления, протекающих во всех живых клетках, – *дыхание* и *окислительное фосфорилирование*). Интегральной характеристикой биол. окисления служит дыхат. коэф., к-рый представляет собой отношение объема выделенного организмом CO_2 к объему поглощенного O_2. При окислении углеводов объем расходуемого O_2 соответствует объему образующегося CO_2 и поэтому дыхат. коэф. в этих случаях равен единице. При окислении жиров и белков такое соответствие отсутствует, т. к. кроме окисления углерода до CO_2 часть O_2 расходуется на окисление водорода с образованием воды. Вследствие этого величины дыхат. коэф. в случае окисления жиров и белков составляют соотв. ок. 0,7 и 0,8. Подавляющая часть белкового азота при окислении белка в организме млекопитающих переходит в мочевину. Поэтому по дыхат. коэф. и данным о кол-ве выделяемой мочевины у млекопитающих можно определять соотношение участвующих в биол. окислении углеводов, жиров и белков.

Осн. анаболич. процессом, противоположным биол. окислению, является осуществляемый автотрофами *фотосинтез* орг. соед. из CO_2 и воды. Вместе с тем автотрофы осуществляют частичное окисление продуктов фотосинтеза. Для характеристики их общего О.в. также используют дыхат. коэффициент.

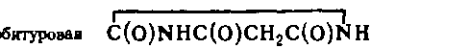
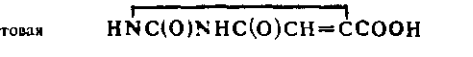
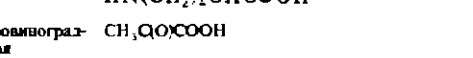
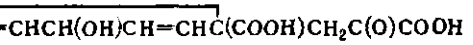
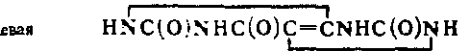
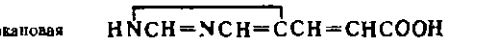
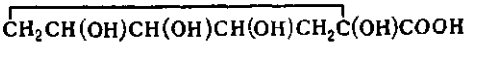
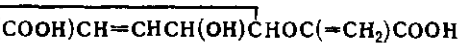
Последовательности р-ций в организме, в к-рых осуществляется превращ. субстратов в конечные продукты О.в., наз. путями О. в., или метаболич. путями, а в-ва, участвующие в этих р-циях, – метаболитами. В зависимости от характера превращ. субстратов метаболич. пути подразделяют на анаболические и катаболические. Обратимые участки метаболич. путей, состоящие из равновесных р-ций и используемые организмами как для синтеза, так и для расщепления сложных соед., наз. амфиболическими. Подавляющую часть р-ций, составляющих метаболич. пути, катализируют ферменты. Для своего функционирования мн. ферменты нуждаются в низкомол. соед., наз. *коферментами*. У высших животных бóльшая часть коферментов (или их непосредственных предшественников) поступает в организм с пищей в виде незаменимых факторов питания – *витаминов*.

В простых случаях стационарность О.в. обеспечивают метаболич. пути, образованные линейными последовательностями р-ций (напр., гликолиз, синтез и расщепление жирных к-т). Если метаболич. пути включают р-ции, в к-рых образуются в-ва, не выводимые во внеш. среду, то стационарность О.в. поддерживается дополнит. р-циями, обеспечивающими регенерирование этих в-в в предшествующие метаболиты. В результате метаболич. пути принимают вид циклич. последовательностей р-ций (см., напр., *Трикарбоновых кислот цикл*, *Глиоксилатный цикл*).

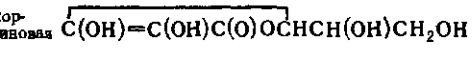
Разл. метаболич. пути включают много общих промежут. соед. и поэтому образуют единую сеть р-ций, к-рая обнаруживает структурную регулярность. Эта регулярность, обусловленная наличием большого кол-ва сходных р-ций у метаболитов с одинаковыми функц. группами, отражена в схемах 1–3. Эти схемы объединяют данные по О.в. у животных, растений и микроорганизмов. Р-ции О.в. человека и близких по О.в. млекопитающих выделены жирными стрелками. Соед. с одинаковыми функц. группами размещены на схемах на одной горизонтали в порядке увеличения числа атомов С в скелете их молекул. По вертикали схемы разделены на участки, связанные сходными р-циями и включающие соед. с одинаковым числом атомов С в скелете. Эти участки, соответствующим образом пронумерованные, названы нернодамн (номер периода соответствует числу атомов С в скелете молекулы). Смежные периоды имеют сходную структуру; соед., занимающие в них соответствующее положение, являются гомологами. Назв. и формулы нек-рых к-т, встречающихся в тексте и на схемах 1–3, приведены в таблице.

Обмен углеводов. Важнейший метаболич. путь в обмене углеводов – *гликолиз*, в к-ром осуществляется превращение гексоз в две молекулы лактата. Этот путь широко представлен в тканях животных и обеспечивает двигат.

НАЗВАНИЯ И ФОРМУЛЫ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ТЕКСТЕ И НА СХЕМАХ 1–3

Назв. ионизир. формы к-ты	Назв. к-ты	Формула
Адипат	Адипиновая	$HOOC(CH_2)_4COOH$
Аконитат	Аконитовая	$HOOCCH_2C(COOH)=CHCOOH$
Акрилат	Акриловая	$CH_2=CHCOOH$
Аллантоат	Аллантоиновая	$H_2NC(O)NHCH(COOH)NHC(O)NH_2$
Антранилат	Антраниловая	o-$H_2NC_6H_4COOH$
Аскорбат	Аскорбиновая	
Аспартат	Аспарагиновая	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$
Ацетат	Уксусная	CH_3COOH
Ацетоацетат	Ацетоуксусная	$CH_3C(O)CH_2COOH$
Ацетолактат	Ацетомолочная	$CH_3C(O)C(CH_3)(OH)COOH$
Барбитурат	Барбитуровая	
Бутират	Масляная	$CH_3CH_2CH_2COOH$
Валерат	Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$
Гексаноат	Гексановая	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Гентизат	Гентизиновая	2,5-$(HO)_2C_6H_3COOH$
Гликолат	Гликолевая	$HOCH_2COOH$
Глиоксилат	Глиоксиловая (глиоксалевая)	$CH(O)COOH$
Глицерат	Глицериновая	$HOCH_2CH(OH)COOH$
Глутаконат	Глутаконовая	$HOOCCH_2CH=CHCOOH$
Глутамат	Глутаминовая	$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$
Глутарат	Глутаровая	$HOOC(CH_2)_3COOH$
Глюконат	Глюконовая	$HOCH_2(CHOH)_4COOH$
Изоцитрат	Изолимонная	$HOOCCH(OH)CH(COOH)CH_2COOH$
Кротонат	Кротоновая	$CH_3CH=CHCOOH$
Лактат	Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$
Малат	Яблочная	$HOOCCH_2CH(OH)COOH$
Малеинат	Малеиновая	*цис*-$HOOCCH=CHCOOH$
Малеоилацетоацетат	Малеоилацетоуксусная	$HOOCCH=CHC(O)CH_2C(O)CH_2COOH$
Малонат	Малоновая	$HOOCCH_2COOH$
Мевалонат	Мевалоновая	$HOCH_2CH_2OCH_3)(OH)CH_2COOH$
Мевальдат	Мевальдиновая	$OCHCH_2CCH_3)(OH)CH_2COOH$
Мезаконат	Мезаконовая	*транс*-$CH_3C(COOH)=CHCOOH$
Муконат	Муконовая	$HOOCCH=CHCH=CHCOOH$
Оксалат	Щавелевая	$HOOCCOOH$
Оксалоацетат	Щавелевоуксусная	$HOOCC(O)CH_2COOH$
Оротат	Оротовая	
Паракумарат	*пара*-Кумаровая	*п*-$HOC_6H_4CH=CHCOOH$
Пипеколат	Пиперидин-2-карбоновая	
Пируват	Пировиноградная	$CH_3C(O)COOH$
Префенат	Префеновая	
Пропионат	Пропионовая	CH_3CH_2COOH
Сукцинат	Янтарная	$HOOCCH_2CH_2COOH$
Тиглат	Тигли новая	$CH_3CH=C(CH_3)COOH$
Урат	Мочевая	
Уроканат	Урокановая	
Формиат	Муравьиная	$HCOOH$
Фосфоенолпируват	Фосфоенолпировиноградная	$CH_2=C(PO_4H_2)COOH$
Фумарат	Фумаровая	*транс*-$HOOCCH=CHCOOH$
Фумароилацетоацетат	Фумароилацетоуксусная	$HOOCCH=CHC(O)CH_2C(O)CH_2COOH$
Хинат	Хинная	
Хоризмат	Хоризмовая	
Циннамат	Коричная	$C_6H_5CH=CHCOOH$
Цистеат	Цистеин	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$

Продолжение табл.

Назв. ионизир. формы к-ты	Назв. к-ты	Формула
Цитраконат	Цитраконовая	*цис*-$CH_2C(COOH)=CHCOOH$
Цитрамалат	2-Метил-2-гидроксиянтарная	$HOOC(OH)(CH_3)CH_2COOH$
Цитрат	Лимонная	$(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$
Шикимат	Шикимовая	

ф-цию скелетных мышц. В печени амфиболич. р-ции этого пути участвуют в *глюконеогенезе* – биосинтезе глюкозы из образующегося в мышцах лактата. Гликолиз рассматривают в качестве осн. пути, связывающего углеводный обмен с обменом карбоновых к-т и липидов. К модификации гликолиза относят путь спиртового *брожения*. В отсутствие свободного O_2 дрожжи по этому пути количественно расщепляют глюкозу на этанол и CO_2, осуществляя т. наз. анаэробное дыхание.

Важную роль в катаболизме углеводов играет *пентозофосфатный цикл*. Ключевые р-ции этого пути – окисление глюкозо-6-фосфата до 6-фосфоглюконата и декарбоксилирование последнего с образованием CO_2, воды и рибулозо-5-фосфата. Благодаря цикличности этого процесса обеспечивается стационарность окисления глюкозы в тканях. Так же как и в случае гликолиза, равновесные р-ции этого пути составляют амфиболич. участок, к-рый наряду с р-цией карбоксилирования рибулозо-1,5-дифосфата обеспечивает при фотосинтезе у зеленых растений обратный процесс – биосинтез глюкозы из CO_2 и воды. При этом глюкоза в результате ферментативного превращ. в олиго- и полисахариды выводится из сферы О.в. в виде крахмала, целлюлозы и др.

С р-циями пентозофосфатного цикла связан метаболизм входящих в состав нуклеиновых к-т пентоз, а также биосинтез углеводных предшественников биополимера *лигнина* и ароматич. аминокислот.

Осн. углеводным субстратом в О.в. человека и высших животных служит глюкоза. Она сохраняется в виде резервного полисахарида гликогена в печени и частично в мышцах. Восстановление запасов гликогена происходит благодаря его синтезу из глюкозы, образуемой при глюконеогенезе или поступающей в кровоток через стенки кишечника. В последний глюкоза попадает в результате гидролиза крахмала пищ. продуктов амилазой слюны и ферментами желудочно-кишечного тракта.

Наряду с крахмалом высшие животные усваивают гликоген, нек-рые олигосахариды и дисахариды, напр. сахарозу, мальтозу, лактозу и др. Специализир. микроорганизмы могут расщеплять ксилан, целлюлозу, хитин, лигнин и др. устойчивые полисахариды. Способность жвачных животных усваивать целлюлозу и ксилан обусловлена жизнедеятельностью микрофлоры, обитающей в сложном желудке животных.

На схеме 1 показаны осн. пути обмена углеводов. В ее верх. части представлены моносахариды и их производные с *трео*-конфигурацией в положении 3–4. В ниж. части размещены ряды соед. тех же классов, но с *эритро*-конфигурацией в этом же положении. Высшие моносахариды образуются из низших в обратимых р-циях конденсации с соед., содержащими в молекуле два или три атома С. В р-циях, катализируемых транскетолазами и соединяющих периоды n и $n+2$ схемы (начиная с $n=2$), из D-альдоз ниж. ряда образуются 3,4-D-*трео*-кетозы верх. ряда, имеющие углеродный скелет на два атома С больше, чем исходные альдозы. В р-циях конденсации D-альдоз с соед., содержащими три атома С, обеспечивающих связь между периодами n и $n+3$, углерод-

Схема 1 ОБМЕН УГЛЕВОДОВ

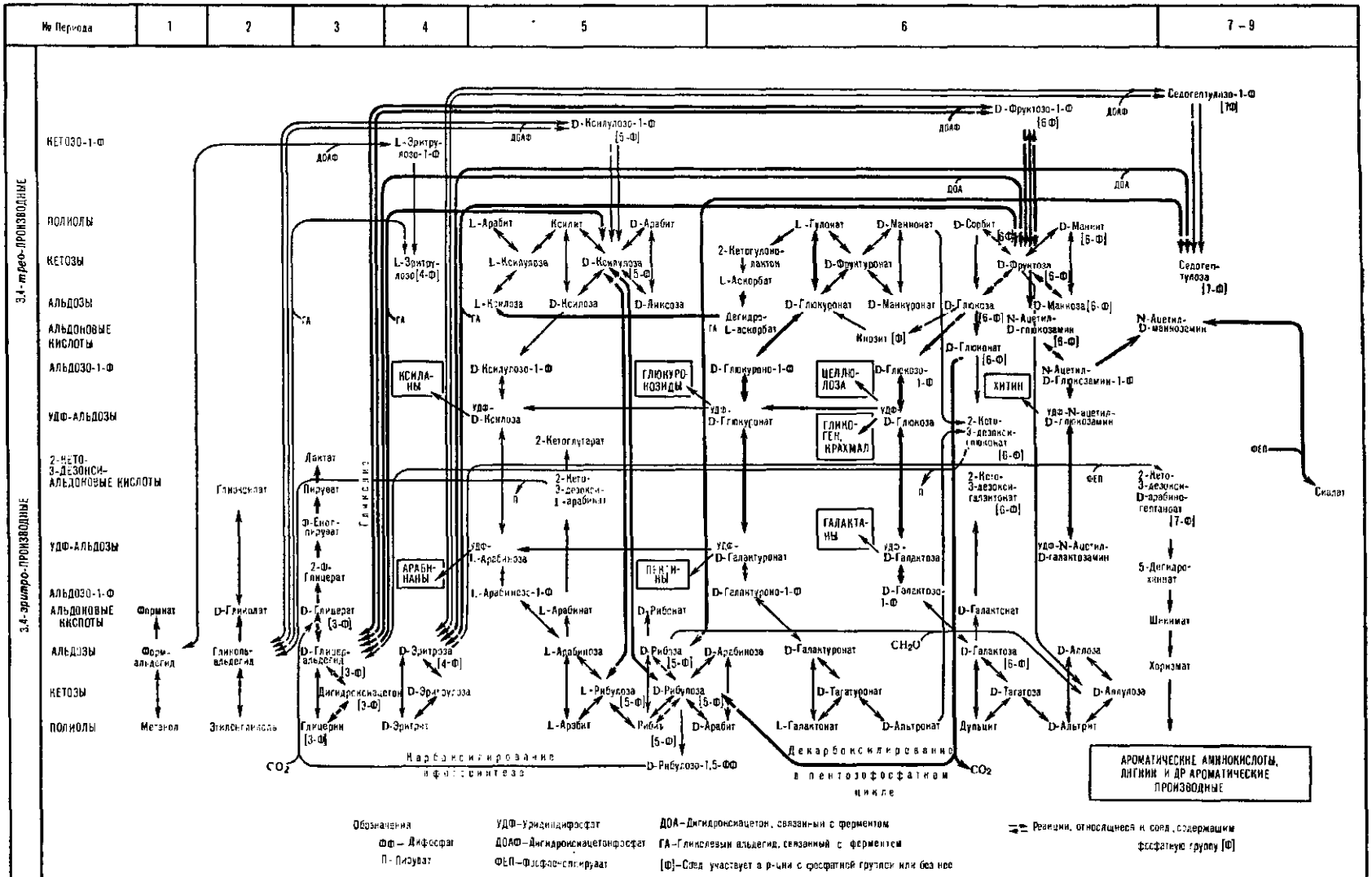


Схема 2 ОБМЕН КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ЛИПИДОВ

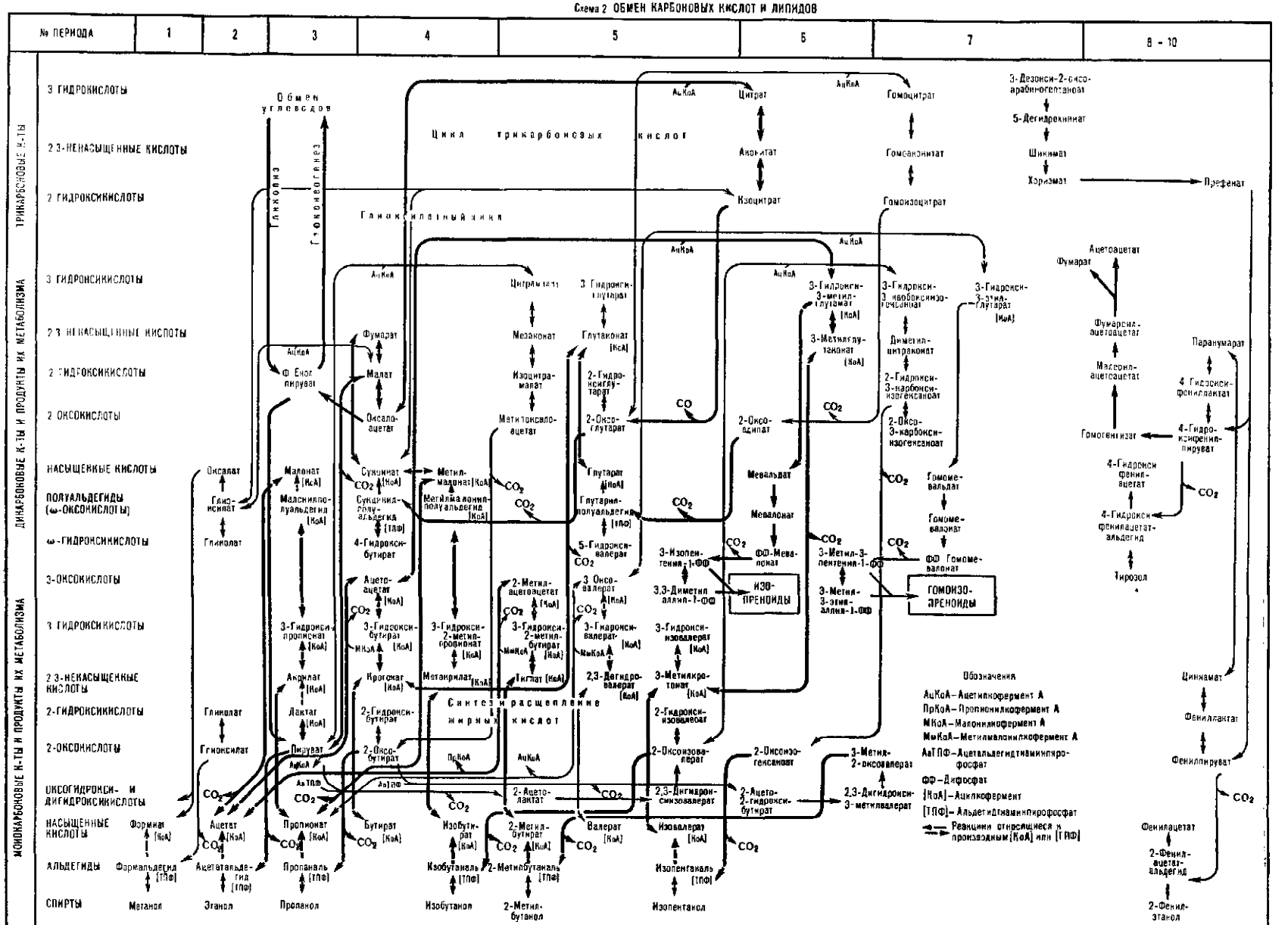
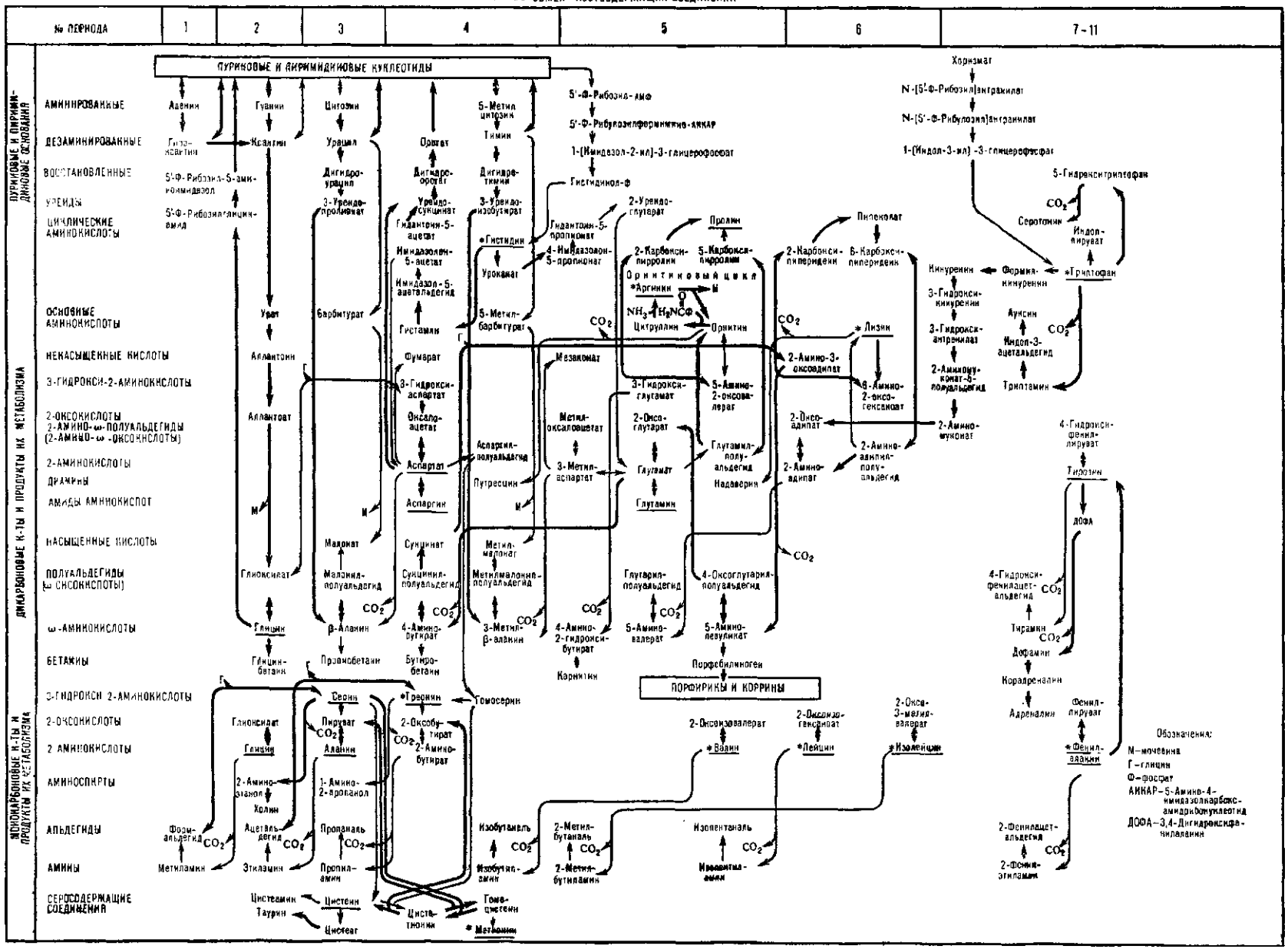


Схема 3. ОБМЕН АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ



ный скелет увеличивается на 3 атома С. Пентозы образуются в результате декарбоксилирования уридиндифосфатных (УДФ) производных уроновых к-т. Переход от 3,4-D-*трео*-моносахаридов к 3,4-D-*эритро*-моносахаридам (периоды 5 и 6) осуществляется эпимеризацией соответствующих кетоз и УДФ-альдоз. Р-ции окисления альдоз в альдоновые к-ты, дегидратации альдоновых к-т до 2-кето-3-дезоксиальдоновых к-т и расщепления последних на соответствующие альдозы и пируват составляют пути распада углеводов у микроорганизмов.

Обмен карбоновых кислот и липидов. Обмен этих в-в тесно связан с обменом углеводов. Образующийся на предпоследней стадии гликолиза пируват в результате окислит. декарбоксилирования превращ. в ацетилкофермент А (АцКоА; см. *Пантотеновая кислота*). Т. к. АцКоА является непосредств. предшественником в биосинтезе жирных к-т и изопреноидов, гликолиз и окислит. декарбоксилирование служат путем, в к-ром осуществляется превращ. углеводов в липиды. Наиб. распространенными липидами в организме животных являются триацилглицерины и нек-рые изопреноиды. К последним относятся стероиды (гл. обр. холестерин и его производные) и каротиноиды.

Обратный процесс – биосинтез углеводов из жиров – для животных не характерен. У растений и микроорганизмов он протекает в глиоксилатном цикле. В последнем из образующегося в результате расщепления жирных к-т АцКоА синтезируется сукцинат, к-рый в результате р-ций окисления и декарбоксилирования превращ. в фосфоенолпируват. Далее из фосфоенолпирувата на амфиболич. участке пути гликолиза образуются углеводы.

Катаболич. путь утилизации АцКоА состоит в окислении содержащегося в нем остатка уксусной к-ты в цикле трикарбоновых к-т до CO_2 и воды. При дефиците углеводов АцКоА для осуществления их биосинтеза образуется в результате расщепления жирных к-т или нек-рых аминокислот. Т. обр., у мн. организмов цикл трикарбоновых к-т служит общим завершающим механизмом окисления углеводов, жиров и белков. В то же время у растений в условиях фотосинтеза т. наз. обращенный цикл трикарбоновых к-т может, подобно пентозофосфатному циклу, выполнять анаболическую функцию – превращ. CO_2 в органические соединения.

Осн. метаболич. пути в обмене карбоновых к-т и липидов приведены на схеме 2. На ней показаны превращения три-, ди- и монокарбоновых к-т, а также их производных. Общим путем биосинтеза ди- и трикарбоновых к-т служат р-ции конденсации соответствующих моно- и дикарбоновых к-т с АцКоА или глиоксилатом. Три-, ди- и монокарбоновые к-ты переходят соотв. в ди-, монокарбоновые к-ты и альдегиды в р-циях декарбоксилирования. Связь между соед. внутри периодов осуществляется в р-циях окисления и восстановления карбонильных групп (соотв. до карбоксильных и гидроксильных), в обратимых р-циях дегидратации гидроксикислот в 2,3-ненасыщ. к-ты и гидрирования 2,3-ненасыщ. к-т в насыщенные. В перечисл. р-циях образуются и расщепляются алифатич. 2-оксокислоты – предшественники соответствующих аминокислот. Углеродные скелеты оксокислот – предшественников *валина* и *изолейцина* (в периодах 5 и 6) – образуются в р-циях конденсации соотв. пирувата и 2-оксобутирата с активным ацетальдегидом (продукт тиаминзависимого декарбоксилирования пирувата – α-гидроксиэтилтиаминпирофосфат; см. *Тиамин*). Р-ции оксопредшественников ароматич. аминокислот представлены в периодах 7–10. Превращения дикарбоновых и трикарбоновых к-т в верх. части периодов 4–6 составляют цикл трикарбоцовых к-т и глиоксилатный цикл. В ниж. части схемы представлены начальные этапы путей биосинтеза и расщепления линейных и разветвленных жирных к-т. Первые наращивают углеводородную цепь благодаря конденсации с ацетильным фрагментом малонил-кофермента А, переходя из периода *n* в *n* + 2, *вторые* – в *аналогичной* р-ции с *пропионильным* фрагментом метилмалонил-коферментом А, переходя из периода *n* в *n* + 3. В периодах 6 и 7 приведены пути биосинтеза мевалоната и гомомевалоната – предшественников соотв. изопреноидов (терпенов, стероидов, каротиноидов и др.) и реже встречающихся гомоизопреноидов (напр., ювенильный гормон насекомых).

Обмен азотсодержащих соединений. Первичный источник азота в О.в. – атмосфера. Непосредственно использовать своб. азот могут мн. виды бактерий. Однако большая часть микроорганизмов и все животные и растения усваивают лишь связанный азот в виде солей аммония, нитритов, нитратов или продуктов расщепления белков. Основу внутр. азотистого обмена составляют биосинтез и расщепление белков, нуклеиновых к-т и порфиринов. Аминокислоты в организме образуются в р-циях восстановит. аминирования или *переаминирования* α-оксокислот. Белки включают лишь 20 из всех встречающихся в живой природе аминокислот, наз. протеиногенными. Из них в организме высших животных синтезируется примерно половина. Др. половина относится к незаменимым и в организм поступает только с пищей. Синтез полипептидной цепи белка из аминокислот (*трансляция*) осуществляется *рибосомой*. Последовательность аминокислот в белке определяется последовательностью триплетов генетич. кода в матричной РНК.

Катаболизм белков у всех организмов начинается с их расщепления по пептидным связям протеолитич. ферментами. В желудочно-кишечном тракте животных белки гидролизуются трипсином, химотрипсином, пепсином и др. ферментами до своб. аминокислот, к-рые всасываются стенками кишечника и попадают в кровоток. Часть аминокислот подвергается дезаминированию до оксокислот, претерпевающих дальнейшее расщепление, др. часть используется печенью или тканями организма для биосинтеза белков. У млекопитающих отщепляющийся от аминокислот аммиак превращ. в *орнитиновом цикле* в мочевину. Этот процесс осуществляется в печени. Образующаяся мочевина вместе с др. р-римыми продуктами О.в. выводится из кровотока почками.

У человека половина всех тканевых белков расщепляется и строится заново в среднем в течение 80 сут, белки печени и сыворотки крови наполовину обновляются каждые 10 сут, белки мышц – каждые 180 сут, отдельные ферменты печени – каждые 2–4 ч.

Нуклеиновые к-ты – продукты углеводного и азотистого обмена. ДНК образуется в клетке в результате *репликации* или обратной *транскрипции* из дезоксирибонуклеозидтрифосфатов, РНК – в результате *транскрипции* из рибонуклеозидтрифосфатов. Нуклеиновые к-ты выполняют ф-ции хранителей и переносчиков наследств. информации, закодированной в последовательности четырех разл. оснований в цепочках нуклеиновых к-т. Эта информация реализуется в структуре белка. Через ферментативные и структурные ф-ции белка она определяет наследуемые особенности О.в. организмов. Катаболизм нуклеиновых к-т состоит в их гидролизе нуклеазами до нуклеотидов, к-рые затем расщепляются на составляющие их фосфат, пентозы, пуриновые и пиримидиновые основания. При этом пуриновые основания окисляются до мочевой к-ты, к-рая у млекопитающих расщепляется до глиоксилата и мочевины. Пиримидиновые основания в организме животных расщепляются до β-аланина и 3-аминоизобутирата.

Исходными субстратами в биосинтезе порфириновых соед. служат сукцинат и глицин. Порфириновые соед. выполняют в О.в. важные ф-ции, принимая участие в окислит.-восстановит. процессах. В частности, в составе гема в гемоглобине порфириновое кольцо участвует в переносе O_2 в крови. Порфириновое кольцо входит в состав цитохромов и хлорофиллов. Катаболизм порфиринов в животном организме состоит в раскрытии и частичной деградации порфиринового кольца. Продукты катаболизма в виде окращ. соед. (биливердина, билирубина и др.) наряду с продуктами частичного окисления стероидов (холевыми к-тами) выводятся через желчные протоки в кишечник.

На схеме 3 показаны превращения пуриновых и пиримидиновых оснований, уреидов карбоновых к-т, а также

дикарбоновых и монокарбоновых аминокислот и их производных. Протеиногенные аминокислоты на схеме подчеркнуты (незаменимые для человека аминокислоты отмечены звездочкой). Осн. путь биосинтеза мочевины у млекопитающих (орнитиновый цикл) представлен в периоде 5. Р-ции образования и расщепления пуриновых и пиримидиновых оснований размещены в периодах 2–4 в верх. части схемы (для этих групп соед. периоды не всегда соответствуют кол-ву атомов С в скелете молекулы). В средней части схемы показан путь биосинтеза предшественников порфириновых и корриновых соед.–δ-аминолевулиновой к-ты и порфобилиногена из глицина и сукцината.

Взаимоотношение между обменом углеводов, липидов и карбоновых к-т, а также азотсодержащих соед. показано на схеме 4.

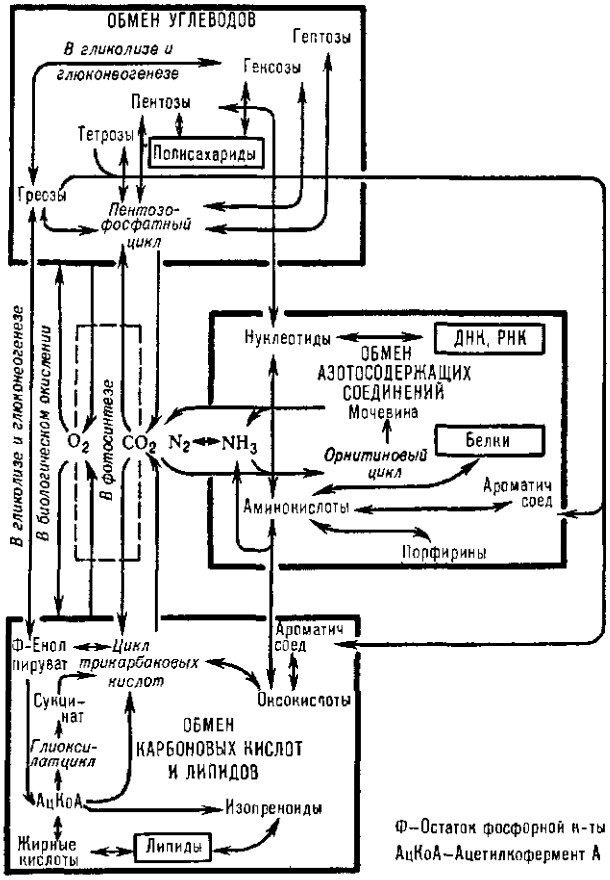


Схема 4 Обобщенная схема обмена веществ.

Минер. обмен. Под минер. обменом понимают процессы усвоения, превращ. и выведения организмом неорг. в-в. Поскольку такие неорг. в-ва, как вода, CO_2, NH_3, фосфаты, сульфаты, иод и др., включаются при О.в. в орг. соед., между орг. и минер. обменами четкая граница отсутствует. Наиб. уд. вес в минер. обмене занимает водно-солевой обмен, в к-ром принимают участие катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) и анионы (Cl^-, HPO_4^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}). В результате активного трансмембранного переноса ионы Na^+ непрерывно удаляются из клеток в межклеточную среду, а замещающие их ионы K^+ концентрируются внутри клеток. Ионы Ca^{2+} у животных участвуют в проведении нервного импульса, поэтому постоянство их концентрации в организме имеет существ. значение для нормального функционирования нервной системы. У позвоночных животных Ca^{2+} и фосфат HPO_4^{2-} в виде кальциевых солей фосфорной к-ты служат главными компонентами костной ткани. Из карбонатов Са и Mg беспозвоночные строят раковины. У растений Mg^{2+} входит в состав хлорофилла. Сульфатная группа – фрагмент желчных к-т и хондроитинсульфата хрящей. В организме сульфат образуется в результате окисления сульфгидрильных групп цистеина и гомоцистеина. Водно-солевой обмен обеспечивает постоянство ионного состава, осмотич. давления, pH и объема жидкостей организма. Потребность взрослого человека в Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- и HPO_4^{2-} составляет соотв. 215, 75, 60, 35, 25 и 105 мг/сут. Выведение из организма р-римых минер. продуктов О.в., так же как и органических, осуществляется у человека и животных почками.

Ф-ция мн. металлов (напр., железа, меди, цинка, кобальта, молибдена) в О.в. состоит в их участии в биохим. р-циях в качестве коферментов. Иод участвует в О.в. в составе гормона тироксина. Бóльшая часть из перечисл. элементов присутствует в организме в концентрации меньшей, чем 10^{-3}%, и относится к микроэлементам. Особо в О.в. рассматривают минер. питание растений. Соли аммония, калия, нитраты, фосфаты и микроэлементы широко используют в качестве удобрений, улучшающих рост и увеличивающих продуктивность растений.

Энергетический обмен

Движущей силой О.в. служит разность термодинамич. потенциалов участвующих в р-циях соединений. По источникам используемой при О.в. энергии организмы делят на фототрофы и хемотрофы. У первых роль богатых энергией субстратов выполняют эндогенные продукты начального этапа фотосинтеза, у вторых – разл. соед. экзогенной природы. Если в качестве субстратов окисления хемотрофы используют орг. соед., то их относят к хемоорганотрофам, если неорганические (напр., H_2, NH_3, CO, H_2S) – к литотрофам.

В рамках общего О.в. изучение энергетич. обмена у фототрофов состоит в определении энергетич. параметров фотосинтеза, у хемотрофов – в исследовании баланса между энергией, выделяемой при расщеплении субстратов О.в., и энергией, расходуемой на биосинтез конечных продуктов О.в., на совершение мех. работы, а также рассеиваемой в виде тепла. В общем энергетич. обмене животных выделяют осн. обмен – миним. кол-во энергии, необходимое для поддержания жизни организма в состоянии покоя. У взрослого человека он составляет 1600–1700 ккал/сут (6700–7100 кДж/сут). Кол-во тепла, выделяемое теплокровными животными при осн. обмене, пропорционально пов-сти их тела (правило Рубнера). Более точно теплопродукция (в ккал/сут) организма животных выражается ф-лой $W = 70\ M^{0.75}$ (M – масса тела в кг). Данные об общем энергетич. обмене используют для вычисления калорийности продуктов питания и составления сбалансированных по энергозатратам организма рационов питания.

Мол. механизмы генерирования и утилизации энергии на промежут. этапах О.в. изучает *биоэнергетика*, к-рая рассматривает сопряжение биол. окисления с фосфорилированием. Это обусловлено тем, что своб. энергия гидролиза осн. продукта фосфорилирования – АТФ и в меньшей степени др. фосфатных производных, напр. гуанозинтрифосфата, креатинфосфата, – обеспечивает в сопряженных р-циях синтез сложных соед., мышечное сокращение, транспорт соед. через биол. мембраны против градиента концентрации (активный транспорт), создание на мембране электрич. потенциала, разряд к-рого, в частности, обеспечивает проведение нервного импульса и др. биоэлектрич. явления. Энергия гидролиза АТФ может также трансформироваться в световую энергию или служить в организме источником тепла.

Различают субстратное фосфорилирование, состоящее в фосфорилировании молекул субстрата при их окислении никотинамидными коферментами (см. *Ниацин*), и окислит. фосфорилирование, наблюдаемое на стадии образования

АТФ из аденозиндифосфата (АДФ) при переносе электронов (атомов водорода) по цепи коферментов в процессе дыхания и в фотосинтезе. Пример субстратного фосфорилирования – катализируемая в гликолизе глицеральдегидфосфатдегидрогеназой р-ция образования D-1,3-дифосфоглицериновой к-ты $(HO)_2P(O)OCH_2CH(OH)C(O)OP(O)(OH)_2$ из неорг. фосфата и D-глицеральдегид-3-фосфата. Фосфатная группа в положении 1 этого соед. с помощью фермента фосфоглицераткиназы может переходить к АДФ, образуя АТФ. Субстратное фосфорилирование более характерно для организмов, живущих в анаэробных условиях. Объектом для переноса электронов (атомов водорода) у них обычно служат карбонильные группы промежуточных продуктов окисления субстрата. Так, НАДН (восстановл. форма никотинамидадениндинуклеотида) восстанавливает продукт декарбоксилирования пирувата (ацетальдегид) до этанола (при брожении), а пируват – до лактата (при гликолизе). Пример окислит. фосфорилирования – синтез АТФ в аэробных условиях, а также у сульфатных бактерий в анаэробных условиях. Во всех этих случаях образование АТФ сопряжено с переносом электронов (атомов водорода) по цепи окислит.-восстановит. коферментов, включающей никотинамидные и флавиновые коферменты (см. *Рибофлавин*), *убихиноны* (у животных), пластохиноны (у растений), негеминовое железо и медь. В митохондриях первонач. донором электронов (атомов водорода) служат орг. соед., а конечным акцептором – атмосферный O_2, в хлоропластах донором и акцептором электронов (атомов водорода) служат продукты фотореакции. У сульфатных бактерий донором являются орг. соед., а акцептором – *сульфат*, *восстанавливаемый* до сульфида.

Особенность биол. окисления в аэробных условиях состоит в том, что орг. субстрат обычно полностью окисляется до CO_2 и воды в циклич. последовательностях р-ций. Пример такого окисления – превращения в цикле трикарбоновых к-т ацетата, образующегося в виде АцКоА при окислит. расщеплении жирных к-т, углеводов и нек-рых аминокислот. Др. пример – полное окисление глюкозы в пентозофосфатном цикле. Циклич. пути благодаря полному окислению субстратов позволяют извлекать из орг. соед. максимум заключенной в них своб. энергии.

Регуляция обмена веществ

На О.в. постоянно оказывают воздействие разл. факторы внеш. и внутр. среды. Большая часть из них эффективно используется организмами для своего роста и развития. Это происходит благодаря функционированию механизмов регуляции О.в. Наиб. простым из них, способствующим сохранению внутр. среды организма (поддерживанию гомеостаза), является механизм восстановления в хим. системе равновесия в соответствии с законом действующих масс. Благодаря этому значения pH в буферных жидкостях организма устойчивы к случайным воздействиям. Предотвращение накопления в организме невыводимых продуктов О.в. также осуществляется благодаря восстановлению равновесия в замыкающих участках циклич. путей О.в.

Более сложные механизмы регуляции О.в. обусловлены прямыми и обратными управляющими связями. Суть их состоит в воздействии метаболитов на интенсивность биохим. процессов, в к-рых они сами образуются или испытывают превращения. В О.в. регуляция активности ферментов часто осуществляется посредством аллостерич. взаимод. ферментов с субстратами или промежут. продуктами (см. *Ферменты*). Классич. пример подобной регуляции с отрицат. обратной связью – подавление изолейцином собств. биосинтеза в результате его аллостерич. взаимод. с ферментом треониндегидратаза, катализирующим начальную р-цию пути биосинтеза изолейцина. Пример положит. прямой связи – стимуляция синтеза фосфоенолпирувата в гликолизе предшествующими метаболитами: фруктозо-1,6-дифосфатом, глюкозо-6-фосфатом и глицеральдегид-3-фосфатом. Управляющие связи такого рода позволяют стабилизировать концентрации метаболитов в неравновесной системе.

Сходным образом осуществляется регуляция О.в. на уровне биосинтеза ферментов. При этом субстрат или продукт р-ции регулирует активность белкового репрессора, подавляющего транскрипцию (синтез матричной РНК на ДНК-матрице) соответствующего оперона (участок ДНК, кодирующий одну молекулу матричной РНК под контролем белка-репрессора). Примером регуляции при помощи положит. прямой связи может служить в данном случае управление расщеплением лактозы. Появление в среде лактозы инактивирует у бактерии Escherichia coli соответствующий репрессор и тем самым разрешает транскрипцию оперона, кодирующего ферменты, катализирующие расщепление лактозы. Пример регуляции при помощи отрицат. обратной связи – управление биосинтезом гистидина. Избыток гистидина активирует репрессор, ингибирующий транскрипцию оперона, кодирующего ферменты биосинтеза гистидина. Если репрессор и белки, синтез к-рых он подавляет, кодируются одним опероном, то отрицат. обратная связь осуществляется без участия внеш. модуляторов активности репрессора. Аналогичным образом осуществляется регуляция биосинтеза белка на уровне трансляции (синтез белка на РНК-матрице). Такой механизм регуляции позволяет синтезировать белок в строгом соответствии с потребностью в нем на данном этапе существования организма.

Многоклеточные организмы наряду с рассмотренными внутриклеточными механизмами имеют надклеточные – гормональные механизмы регуляции О.в. Гормональная *регуляция* координирует О.в. в разл. тканях и органах и интегрирует его в рамках организма в целостную систему. Гормональная регуляция О.в. у растений осуществляется группой фитогормонов, напр. ауксинами и гиббереллинами. Гормональную регуляцию О.в. у животных осуществляет эндокринная система, источниками гормонов в к-рой являются центр. и периферич. железы внутр. секреции. Характер управляющих связей в этой системе иллюстрирует механизм поддержания концентрации глюкозы в крови на постоянном уровне. Так, повышение концентрации глюкозы в крови увеличивает продукцию инсулина, к-рый стимулирует клетки на усиленное потребление глюкозы. Возникающий при этом дефицит глюкозы приводит к увеличению продукции др. пептидного гормона – глюкагона, к-рый стимулирует восстановление концентрации глюкозы благодаря расщеплению гликогена в клетках.

Как правило, механизмы гормональной регуляции многоступенчаты. Воздействие гормонов на О.в. осуществляется через клеточную мембрану, во мн. случаях посредством активирования аденилатциклазной системы (см. *Аденилатциклаза*). Обратные связи в эндокринной системе часто замыкаются через нервную систему. При этом нервная система, получая сигналы из внеш. среды или от внутр. органов, управляет железами внутр. секреции. Напр., гипоталамус по сигналам от центр. нервной системы, передаваемым гормонами-медиаторами (напр., норадреналином, ацетилхолином), секретирует пептидные нейрогормоны (релизинг-факторы), разрешающие секрецию гормонов гипофиза. Последние стимулируют секрецию гормоиов периферич. эндокринными железами. Эти гормоны влияют на О.в. в соответствующих органах и тканях т. обр., чтобы компенсировать изменения во внутр. среде или подготовиться к возможным ее изменениям, прогнозируемым центр. нервной системой (напр., при стрессовых ситуациях). Гипоталамо-гипофизарная система, в частности, играет центр. роль в регуляции водно-солевого обмена животных (см. *Вазопрессин, Окситоцин*).

Регуляция при помощи управляющих связей допускает возникновение в О.в. состояний с автоколебат. режимами (см. *Колебательные реакции*), обусловливающими периодич. изменение концентраций нек-рых метаболитов. Такие автоколебат. режимы лежат в основе разл. периодич. процессов у живых организмов, напр. сердечных сокращений, суточных ритмов активности и др.

Нарушения обмена веществ

Различают нарушения О.в., вызываемые прямым влиянием на него неблагоприятных факторов (недостаток или несбалансированность орг. и минер. субстратов О.в., избыточности или недостатка внеш. физ. воздействий – т-ры, света, звука и др.), и нарушения, вызываемые изменениями в наследств. аппарате организма. В соответствии с этим заболевания О.в. у людей подразделяют на болезни недостаточности и врожденные болезни. Напр., к болезням недостаточности относятся алиментарная дистрофия при голодании или недостатке в пище незаменимых аминокислот, авитаминозы (цинга – при недостатке аскорбиновой к-ты, рахит – при недостатке витамина D). К болезням недостаточности более чувствительны организмы в стадии роста и развития. Примеры врожденных болезней – алкаптонурия, связанная с недостаточной активностью ферментов, расщепляющих гомогентезиновую к-ту, и серповидноклеточная анемия (см. *Гемоглобин*).

Нарушения О.в. у микроорганизмов, вызванные изменениями в составе субстратов или полученные в результате мутагенеза, широко используют в практич. целях. Так, добавляя в питат. среду дрожжей сульфит натрия, удается переключить алкогольное брожение на глицериновое и создать на этой основе биотехнологию получения глицерина. В микробиол. пром-сти широко используют полученные селекцией штаммы микроорганизмов – суперпродуценты отдельных аминокислот, антибиотиков и др. Методы генной инженерии позволяют избирательно изменять наследственный аппарат клеток и благодаря этому целенаправленно воздействовать на структуру и динамику О.в. у организмов.

Лит.: Дэгли С., Никольсон Д., Метаболические пути, пер. с англ., М., 1973; Ньюсхолм Э., Старт К., Регуляция метаболизма, М., 1977; Лухнер М., Вторичный метаболизм у микроорганизмов, растений и животных, пер. с англ., М., 1979; Мак-Мюррей У., Обмен веществ у человека, пер. с англ., М., 1980; Малыгин А. Г., Симметрия сети реакций метаболизма, М., 1984.

А. Г. Малыгин.

ОБМЕ́ННОЕ ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЕ, специфич. квантовомех. взаимодействие тождественных частиц, в частности электронов. Является следствием принципа неразличимости частиц в квантовой механике и не имеет аналога в классич. физике. Суть принципа неразличимости сводится к требованию определенной перестановочной симметрии волновой функции системы тождественных частиц: для частиц с целочисленным спином (бозонов) волновая ф-ция должна быть симметричной, т. е. она не должна меняться при перестановке индексов частиц (координат и проекций спинов), а для частиц с полуцелым спином (фермионов) при такой перестановке волновая ф-ция должна менять знак, т. е. быть антисимметричной (см. *Паули принцип*). Наличие перестановочной симметрии налагает ограничения на взаимное пространств. расположение частиц, что приводит к изменению энергии квантовой системы по сравнению с аналогичной классич. системой частиц. Это изменение энергии обычно рассматривается как вызванное неким дополнительным квантовомеханическим взаимодействием, оно получило назв. «О. в.», поскольку определяется членами в выражении для энергии системы, отвечающими перестановкам частиц (обмену частицами).

В химию понятие «О. в.» было введено в 1927 В. Гайтлером и Ф. Лондоном в задаче расчета энергии основного состояния молекулы H_2. Было показано, что возникновение О. в. является причиной образования ковалентной хим. связи. Пусть состояние электрона одного атома характеризуется волновой ф-цией $\varphi_A(\boldsymbol{r}_1)$, электрона другого атома – ф-цией $\varphi_B(\boldsymbol{r}_2)$. В нулевом приближении, т. е. при пренебрежении взаимод. между электронами, волновая ф-ция системы двух электронов равна произведению $\varphi_A(\boldsymbol{r}_1)\varphi_B(\boldsymbol{r}_2)$. Вследствие квантовомех. неразличимости одинаковых частей этой же энергии будет отвечать волновая ф-ция $\varphi_A(\boldsymbol{r}_2)\varphi_B(\boldsymbol{r}_1)$, соответствующая обмену электронов между атомами, т. е. имеет место т. наз. обменное вырождение. Ур-нию Шрёдингера будут удовлетворять две линейные комбинации этих ф-ций:

$$\Phi_{\uparrow\downarrow} = 1/\sqrt{2(1+S_{AB}^2)}\,[\varphi_A(\boldsymbol{r}_1)\varphi_B(\boldsymbol{r}_2) + \varphi_A(\boldsymbol{r}_2)\varphi_B(\boldsymbol{r}_1)], \quad (1)$$

$$\Phi_{\uparrow\uparrow} = 1/\sqrt{2(1-S_{AB}^2)}\,[\varphi_A(\boldsymbol{r}_1)\varphi_B(\boldsymbol{r}_2) - \varphi_A(\boldsymbol{r}_2)\varphi_B(\boldsymbol{r}_1)], \quad (2)$$

где $S_{AB} = \int \varphi_A(\boldsymbol{r})\varphi_B(\boldsymbol{r})\,dV$ – интеграл перекрывания электронных волновых ф-ций атомов A и B (см. *Молекулярные интегралы*). Полная волновая ф-ция системы является антисимметричной относительно перестановок электронов (т. е. меняет знак при таких перестановках) и строится из произведений пространственных (координатных) ф-ций $\Phi_{\uparrow\downarrow}$ и $\Phi_{\uparrow\uparrow}$ на соответствующие спиновые ф-ции (спин-ф-ции). Из требования антисимметричности вытекает, что ф-ция $\Phi_{\uparrow\downarrow}$ отвечает противоположному направлению спинов электронов и полному электронному спину системы $S = 0$ (синглетное состояние), ф-ция $\Phi_{\uparrow\uparrow}$ – параллельно направленным спинам и полному электронному спину $S = 1$ (триплетное состояние). Энергия взаимод. атомов A и B в этих состояниях ($E_{\uparrow\downarrow}$ и $E_{\uparrow\uparrow}$ соотв.) вычисляется как среднее значение оператора взаимод. $\hat{U}_{вз}$:

$$E_{\uparrow\downarrow} = (K + A)/(1 + S_{AB}^2); \quad E_{\uparrow\uparrow} = (K - A)/(1 - S_{AB}^2), \quad (3)$$

где

$$K = \int \hat{U}_{вз}\varphi_A^2(\boldsymbol{r}_1)\varphi_B^2(\boldsymbol{r}_2)\,dN_1\,dN_2, \quad (4)$$

$$A = \int \hat{U}_{вз}\varphi_A(\boldsymbol{r}_1)\varphi_B(\boldsymbol{r}_1)\varphi_A(\boldsymbol{r}_2)\varphi_B(\boldsymbol{r}_2)\,dN_1\,dN_2. \quad (5)$$

Интеграл K представляет классич. энергию кулоновского взаимод. пространственно распределенных зарядов; интеграл A наз. обменным интегралом, характеризует энергию О. в. и не имеет классич. аналога. Он появляется вследствие того, что каждый электрон, как это следует из вида волновых ф-ций, с равной вероятностью может находиться как у атома A, так и у атома B. При этом в случае симметричной координатной ф-ции $\Phi_{\uparrow\downarrow}$ вероятность для электронов расположиться в пространстве между ядрами увеличивается, а в случае антисимметричной ф-ции $\Phi_{\uparrow\uparrow}$ – уменьшается по сравнению с невзаимодействующей системой независимых атомов, т. е. появляются силы, к-рые имеют квантовомех. природу и воздействуют на электроны так, что изменяют вероятность их распределения в пространстве, а следовательно, и энергию взаимодействия. Эти силы и являются причиной возникновения О. в. И хотя полная энергия системы зависит от значения электронного спина, вследствие зависимости перестановочной симметрии координатной волновой ф-ции от полного электронного спина, энергия О. в. не имеет отношения к взаимод. спинов, а является частью электростатич. энергии, к-рая обусловлена квантовой природой электронов.

Обменный интеграл (5) экспоненциально убывает с ростом расстояния между атомами, т. к. зависит от степени перекрывания волновых ф-ций. Поэтому О. в. проявляется лишь при непосредственном сближении атомов. В отличие от электромагнитных и гравитационных сил, являющихся дальнодействующими, квантовые обменные силы относятся к близкодействующим, им присуще св-во насыщения. Энергия дальнодействующего взаимод. системы из N частиц пропорциональна числу разл. пар, к-рые можно составить из этих частиц, т. е. $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ при $N \gg 1$, в то время как энергия О. в. пропорциональна числу ближайших парсоседей, т. е. она пропорциональна N.

В случае многоэлектронных систем знак энергии О. в. зависит от строения электронной оболочки взаимод. объектов (атомов, молекул). Если взаимод. атомы с незаполненной валентной оболочкой, энергия О. в. отрицательна (атомы притягиваются). Поэтому в согласии с (3) осн. энергетич. состояние большинства молекул синглетно. О. в. является главным стабилизирующим фактором при образовании ковалентной связи. В случае систем с замкнутыми электронными оболочками энергия О. в. положительна, О. в. приводит к отталкиванию частиц. Именно такая ситуация имеет место

при взаимод. инертных атомов или нейтральных молекул (см. *Межмолекулярные взаимодействия*).

О. в. определяет в значит. степени магн. св-ва в-ва. Так, состояние металлич. кристалла с параллельными спинами электронов (ферромагнитное) м. б. термодинамически более устойчиво, чем состояние с беспорядочно ориентированными спинами электронов, лишь в том случае, если обменный интеграл A положителен. Характерная для ферромагнетика точка Кюри (т-ра, выше к-рой у в-ва исчезают ферромагн. св-ва) м. б. определена как т-ра, при к-рой энергия теплового движения атомов становится равной термодинамич. выигрышу в энергии при параллельной ориентации спинов.

Лит.: Вонсовский С. В., Магнетизм, М., 1971; Давыдов А. С., Квантовая механика, 2 изд., М., 1973. *И. Г. Каплан.*

ОБОГАЩЁНИЕ ПОЛЕ́ЗНЫХ ИСКОПА́ЕМЫХ, совокупность процессов и методов первичной переработки твердого минер. сырья (руд, углей, горючих сланцев) с целью получения конечных товарных продуктов (асбест, графит, известняк и др.) или продуктов, пригодных для послед. технически возможной и экономически целесообразной хим., металлургич. либо иной переработки. При обогащении полезных ископаемых (О.) структура, хим. состав или агрегатное состояние минералов либо др. компонентов не изменяются, а происходит отделение (или взаимное разделение) всех полезных компонентов от пустой породы – горной массы, не представляющей практич. ценности. В результате О. получают один или неск. (напр., при переработке апатито-нефелиновых либо полиметаллич. руд) концентратов, содержащих осн. массу полезных составляющих, и отходы – т. наз. хвосты, включающие бо́льшую часть пустой породы. О. производят на обогатит. фабриках или в спец. цехах.

Оси. показатели О. (%): выход концентратов и хвостов; кондиционное (соответствующее требованиям дальнейших технол. переделов) содержание полезных компоентов и вредных примесей; степень извлечения (или просто извлечение) целевых продуктов в концентрат.

О. существует с древнейших времен как способ извлечения золота путем промывки золотоносных песков и подготовки руд к плавке. Первая в России обогатит. фабрика для извлечения золота была построена на Урале (1760). Описание ряда процессов и методов О. приведено в труде М. В. Ломоносова «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763). Его современники И. И. Ползунов, К. Д. Фролов и В. А. Кулибин построили неск. механизир. обогатит. фабрик, оборудованных оригинальными машинами для промывки руд. В 19 в. возникли новые процессы и методы О. Дальнейшее развитие в мире оно получило в первой половине 20 в. До 1917 в России работало всего ок. 20 небольших обогатит. фабрик. Сейчас в СССР функционируют сотни фабрик, перерабатывающих разные руды.

Причины возникновения и развития О. обусловлены тем, что минер. сырье обычно встречается в виде, исключающем возможность его непосредств. использования вследствие недостаточно высокого содержания полезных компонентов или наличия вредных примесей. Так, среднее содержание P_2O_5 в фосфоритах составляет 13% по массе, тогда как в получаемой из них фосфоритной муке оно должно быть не менее 20%, а в концентратах, к-рые необходимы для переработки в фосфорную к-ту, – 24–28% при строго регламентир. кол-ве примесей (не более 2,5% MgO и др.). Наиб. содержание ценного компонента (в расчете на данный элемент), достигаемое в концентрате, зависит от того, в виде какого хим. соед. этот компонеит входит в состав обогащаемого. Напр., медные концентраты можно получить более богатыми медью, если они содержат халькозин Cu_2S (79,7% Cu), чем в случае халькопирита $CuFeS_2$ (34% Cu) и т. д.

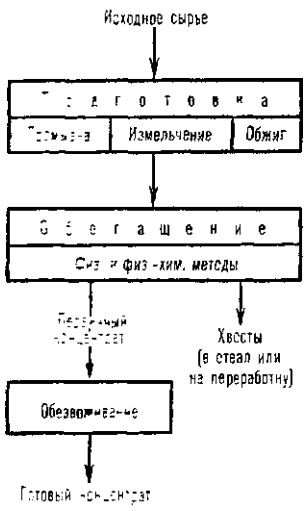


Рис. 1. Схема обогащения минерального сырья.

О. осуществляется с помощью ряда последовательных подготовит., осн. и вспомогат. операций. Все эти операции составляют т. наз. схему О. (рис. 1), к-рая выбирается преим. в зависимости от минер. состава сырья и содержания в нем полезных компонентов.

Подготовительные операции (рудоподготовка)

Измельчение. В большинстве случаев – это основная и часто наиб. энергоемкая операция, предназначенная для разрушения до требуемых размеров сырья, а также для раскрытия взаимно сросшихся агрегатов (зерен) и образования частиц отдельных минералов. Грубое измельчение, или дробление, крупных кусков руды проводят в щековых, конусных или валковых дробилках; макс. размер кусков 12–18, иногда 2–4 мм. Тонкое измельчение, или помол, сырья осуществляют в мельницах стержневых, шаровых или самоизмельчения, при этом макс. размер частиц достигает 0,7–0,04 мм, иногда (напр., при О. сильвинитовых руд) 1 мм. Для получения продуктов размером частиц менее 0,3 мм применяют измельчение в цикле мельница – классификатор. Чтобы «не дробить ничего лишнего» и обеспечить необходимую степень раскрытия структурных компонентов (минералов), дробление и помол сочетают соотв. с *грохочением* и *классификацией гидравлической*.

Промывка. Нек-рые руды обязательно подвергают т. наз. первичному О., или промывке, под к-рой понимают мех. дезинтегрирование в воде смеси руды с глинистым и глауконитовым дисперсным материалом, обволакивающим и цементирующим отдельные куски полезного минерала, с послед. выделением дисперсного материала. Так, из фосфоритов Егорьевского месторождения (Московская область) промывкой получают концентрат, пригодный для приготовления кондиционной фосфоритной муки. Для промывки руд применяют т. наз. бутары (барабанные грохоты, скрубберы, корытные мойки, а также спиральные и башенные классификаторы).

Термическая обработка. Подготовит. операцией служит также обжиг, осуществляемый для изменения физ. св-в и хим. состава минер. сырья, перевода его полезных компонентов в извлекаемую форму и удаления вредных примесей. Обжиг заключается в нагревании руд до определенной т-ры, зависящей от их вида и св-в, а также от целей О. Переработка сырья с применением обжига наиб. перспективна для труднообогатимых руд, напр. фосфоритов с низким содержанием P_2O_5 и высоким содержанием тонковкрапленных примесей. В ряде случаев обжиг является самостоят. обогатит. операцией, наз. термохимическим О. (подробнее о видах обжига и используемом для его проведения оборудовании см. *Печи*).

Основные операции (разделение и концентрирование полезных компонентов)

Собственно О. базируется на использовании прир. или искусственно создаваемых различий в физ. и физ.-хим. св-вах минералов либо др. компонентов. Ниже рассмотрены наиб. часто применяемые методы их разделения (сепарации) и концентрирования.

Рудоразборка (сортировка) используется для отделения кусков руды или угля от породы благодаря их разному цвету и блеску. Ее производят либо вручную (напр., при добыче драгоценных камней) отбором кусков обычно размером не менее 50 мм, редко до 25 мм на ленте конвейера, либо с помощью автоматич. аппаратов. Различия в естественной и наведенной радиоактивности минералов используют при радиометрическом О. (см. ниже).

Гравитационное обогащение – разделение минералов по плотности. Многообразные методы этого вида О. основаны на различиях в скоростях движения частиц в водной или воздушной среде под действием гравитационных либо центробежных сил. С помощью гравитац. методов перерабатывается половина от общего кол-ва обогащаемых полезных ископаемых.

Отсадка – разделение находящегося на решете слоя минер. частиц (т. наз. постели) в турбулентном потоке среды, колеблющемся вертикально с заданными амплитудой и частотой. Под действием струй среды постель попеременно разрыхляется и уплотняется, при этом частицы разной плотности взаимно перемещаются по ее высоте: с малой плотностью в верх. слои, с большой плотностью в ниж. слои. Сформировавшиеся слои разл. плотности раздельно удаляются в виде концентратов и хвостов. О. в водной среде осуществляют в гидравлич. отсадочных машинах (рис. 2), в к-рых колебания потока создаются посредством пульсаций воды или движения решета, поршня, диафрагмы. Легкая фракция разделенных минералов сносится потоком воды, тяжелая в случае мелких частиц собирается в резервуаре машины, проходя под решетом, или в случае крупного материала – непосредственно на решете (создается естеств. постель из тяжелого обогащаемого материала). При работе в засушливых и холодных районах, а также при нежелании увлажнять целевые продукты (напр., асбест или энергетич. уголь) О. проводят в воздушной среде с помощью пневматич. отсадочных машин и сепараторов. Благодаря сравнительно высокой точности разделения, большой уд. производительности, малой энергоемкости и простоте используемого оборудования отсадка относится к наиб. экономичным методам О. и применяется при переработке руд и углей с размерами частиц соотв. более 0,07–0,1 и 0,3 мм.

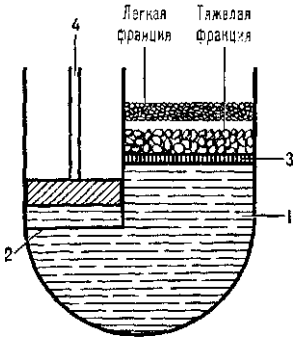


Рис. 2. Гидравлическая отсадочная машина: 1 – резервуар (камера); 2 – перегородка; 3 – решето; 4 – шток с поршнем.

Обогащение в тяжелых средах, особенно широко применяемое для переработки углей и горючих сланцев, основано на разделении компонентов сырья по плотности (т. наз. плотность разделения) в среде, к-рая занимает промежут. положение между легкими и тяжелыми частицами. Более плотные частицы тонут, а более легкие всплывают на пов-сть среды и удаляются спец. гребками. В качестве тяжелых сред применяют суспензии, р-ры неорг. солей, напр. хлоридов Ca и Zn (при лаб. работах), а также орг. жидкости. В пром-сти наиб. распространены суспензии – тонкоизмельченные в воде взвеси твердых частиц (размер менее 1 мм), или утяжелителей, к-рыми обычно служат разл. минералы. Так, при О. углей утяжелителем является магнетит (концентрат, имеющий плотн. 4,5–5,0 г/см^3), при О. полиметаллич., железных и др. руд и неметаллич. полезных ископаемых – гранулир. ферросплиций (6,9–7,0 г/см^3); иногда используют арсенопирит (6,0–6,2 г/см^3), галит (2,17 г/см^3) и т.п. Крупные фракции сырья обогащают в ваннах разл. конфигурации, гл. обр. в колесных и конусных сепараторах, мелкие – под действием центробежной силы в гидроциклонах. В последнее время достигнуты хорошие результаты О. мелких фракций в тяжелых орг. жидкостях, напр. трихлорэтане (плотн. 1,44 г/см^3), четыреххлористом углероде (1,6 г/см^3), дибромэтане (2,18 г/см^3), бромоформе (2,89 г/см^3) и др.; с их помощью в гидроциклонах можно разделить твердые частицы размером до 0,07 мм. Осн. достоинство метода – возможность получать результаты, близкие к расчетным, недостаток – необходимость регенерации суспензий.

Обогащение (концентрирование) на столах – разделение минер. частиц по плотности (иногда по форме) в тонкой струе воды, текущей по наклонной плоскости (деке) спец. стола, к-рый совершает возвратно-поступат. движения (качания). Более эффективно на концентрац. столе разделяется материал, предварительно рассортированный на ряд классов по равнопадаемости (частицы разных размеров и плотности имеют одинаковую скорость падения в воде). Пов-сть стола покрывается линолеумом, резиной, пластикатом и др. материалом, на к-ром крепятся параллельные деревянные планки, расположенные параллельно направлению качания деки (частота колебаний 4–7 Гц, размах 6–30 мм). Минер. пульпу и смывную воду подают в верх. угол деки. Разделяемые частицы разл. плотности расходятся по пов-сти деки веерообразно, под разными углами смыва, перемещаясь в продольном или поперечном направлении к разгрузочным устройствам. На концентрац. столах обычно обогащают руды редких металлов и ископаемое сырье россыпных месторождений, реже руды черных металлов и угли; оптим. размер кусков руд 4 мм, углей 12 мм.

Обогащение в винтовых сепараторах происходит в струе воды, текущей по наклонной пов-сти винтообразного желоба. Минер. частицы разной плотности разделяются под действием центробежных сил, сил тяжести, гидродинамич. сил потока и силы трения. Легкие частицы движутся с большой скоростью и прижимаются потоком воды к внеш. борту желоба; тяжелые частицы движутся в виде отдельной полосы по дну желоба, сползая к его внутр. борту. С первых двух-трех витков отсекателями снимают концентрат, с последующих – промежут. продукт (сростки полезного компонента с пустой породой или их мех. смесь), с последнего ниж. витка в конце желоба – хвосты. В этих сепараторах обогащают руды с размерами кусков 0,15–16 мм.

Обогащение в конусных и струйных сепараторах – сравнительно недавно внедренный в пром-сть (в нач. 60-х гг.) метод гравитац. разделения минер. сырья. Осн. элементом сепараторов служит желоб со сходящимися под нек-рым углом стенками. Пульпа, поступающая на желоб, к-рый установлен под углом 15–20° к горизонту, при движении расслаивается в зависимости от плотности и размера частиц. Тяжелые частицы концентрируются в нижнем, медленно текущем слое пульпы, легкие выносятся в верх. слой, движущийся с большой скоростью. В конце желоба вследствие сужения его стенок высота потока возрастает. Это позволяет разделять расслоившиеся по высоте частицы на ряд продуктов, значительно отличающихся один от другого содержанием тяжелых минералов.

Обогащение в криволинейных потоках – новое направление гравитац. разделения минер. частиц разл. плотности. Разделение происходит под действием центробежных сил в криволинейных потоках при несовпадении векторов скоростей частиц и разделяющей среды, в качестве к-рой служат вода и воздух, а также любые др. жидкости и газы. Операцию проводят в шнековом сепараторе (рис. 3), где криволинейный поток создается в спиральном канале, образованном корпусом аппарата и вращающимся шнеком. Среда, напр. жидкость, подается так, что направления векторов угловых скоростей потока и вращения шнека совпадают. В таком сепараторе частицы разделяемого материала имеют меньшее центробежное ускорение, чем разделяющая среда, и она как бы «утяжеляется». В результате частицы, плотность к-рых меньше плотности разделения, всплывают и увлекаются потоком разделяющей среды в сторону желоба для выгрузки легкой фракции. Частицы, плотность к-рых больше плотности разделения, транспортируются шнеком к желобу для выгрузки тяжелой фракции. Шнековые сепараторы используют для О. углей. Выявлена возможность разделения касситеритовой руды в воде по плотности разделения 4,5 г/см^3 и золотоносной руды по плотн. 13 г/см^3. При О. последней степень извлечения в концентрат фракции плотн. более 13 г/см^3 составляет 98,92%.

Обогащение в аппаратах КНС. В последнее время для О. углей применяют противоточные гравитац. аппараты. Они представляют собой установленные крутонаклонно и соединенные между собой в месте загрузки исходного сырья две трубы квадратного сечения (крутонаклонные сепараторы, или аппараты КНС). Вода подается в ниж. часть сепаратора, где разгружается тяжелая фракция; легкая фракция вместе с водой выносится через разгрузочный порог. Такие сепараторы сравнительно просты по конструкции, имеют достаточно высокую производительность и используются при значит. содержании тяжелых фракций в исходном сырье. При большом кол-ве в нем промежут. фракций обеспечить оптим. показатели О. в одном аппарате КНС без снижения качества конечных продуктов затруднительно. В этом случае применяют технол. схемы О. в две стадии; аппараты КНС допускают разл. варианты агрегирования

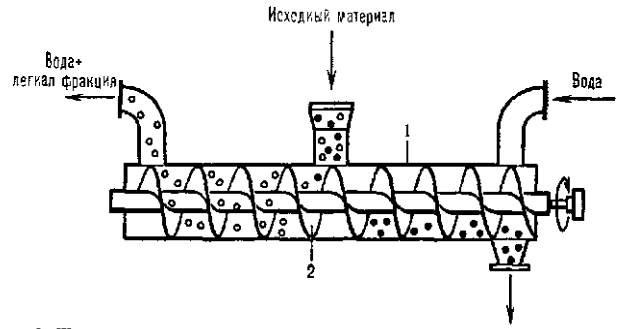


Рис. 3. Шнековый сепаратор: 1 – корпус; 2 – шнек.

двух аппаратов с возможностью доочистки любого продукта, выделяемого на первой стадии О.

Магнитное обогащение (магнитная сепарация) основано на использовании различий в магн. св-вах (напр., магн. восприимчивости) компонентов разделяемой мех. смеси (минералов, их сростков и др.) с размером частиц до 100, иногда до 150 мм в неоднородном постоянном или переменном магн. поле. Процесс осуществляют в водной или воздушной среде в валковых, барабанных, роторных и иных магн. сепараторах (рис. 4). По магн. св-вам все материалы на

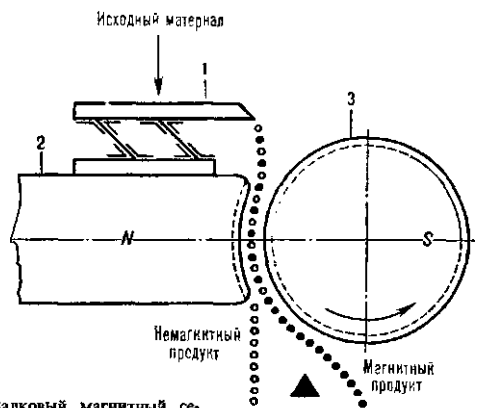


Рис. 4. Валковый магнитный сепаратор: 1 – вибрационный питатель; 2 – магнит; 3 – магнитный валок (барабан).

практике подразделяют на сильномагнитные (напр., магнетит, франклит, пиротин, мартит), магнитные (напр., ильменит, гематит, хромит), слабомагнитные (напр., глауконит, доломит, пирит) и немагнитные (напр., полевой шпат, апатит, кварц, галенит). В магн. поле сепаратора магн. частицы материалов намагничиваются и притягиваются к полюсам магнита (электромагнита); частицы немагнитных материалов не намагничиваются и свободно выводятся из аппарата.

Магн. сепарацию широко применяют при О. железных, марганцевых, медно-никелевых руд и руд редких металлов (преим. для перечистки чистовых концентратов и доводки коллективных, т. е. содержащих неск. ценных компонентов). Магнитному О. железных руд иногда предшествует т. наз. магнетизирующий обжиг слабомагнитных минералов в кипящем слое в присут. газов-восстановителей; при этом гематит F_2O_3, сидерит $FeCO_3$ и бурый железняк $F_2O_3 \cdot nH_2O$ переводятся в более магн. оксид железа(II, III) Fe_3O_4.

Магнитогидродинамическое обогащение (МГД-сепарация) – электромагн. гравитац. процесс, в к-ром разделение смеси минер. частиц по плотности совмещено с разделением их по электромагн. параметрам. В результате взаимод. электромагн. полей с жидкостями, обладающими электрич. проводимостью и магн. восприимчивостью (используются водные электролиты и водные р-ры магн. солей), в них возбуждается дополнительная к архимедовой объемная выталкивающая сила. Последняя действует со стороны жидкости на твердые частицы с отличающимися от нее электрич. проводимостью и магн. восприимчивостью. В зависимости от направления электромагн. полей при МГД-сепарации можно искусственно «утяжелять» жидкость до плотн. 10 г/см^3 или «облегчать» ее до плотн. менее 1 г/см^3. В качестве магн. жидкостей служат р-ры парамагнитных солей в воде. Если применяют водные суспензии тонкоизмельченных ферромагнитных материалов, процесс наз. магнитогидростатич. сепарацией (МГС-сепарацией). Она основана на возбуждении дополнит. выталкивающей силы в р-рах солей Fe, Co, Ni и др. при взаимод. их с внеш. магн. полем. При МГС-сепарации плотн. искусственно «утяжеленных» жидкостей превышает 10 г/см^3.

Электрическое обогащение (электрическая сепарация) основано на различии в электрич. св-вах (электрич. проводимости, диэлектрич. проницаемости, способности заряжаться при трении и т. д.) компонентов ископаемого сырья. Воздействие на него электрич. поля, создаваемого в сепараторе электродами с высокой разностью потенциалов, обусловливает неодинаковые электрич. заряды минер. частиц и их разделение. При сепарации по электрич. проводимости хорошо проводящие электрич. ток частицы получают одноименный заряд, соприкасаясь с электродом, и отталкиваются от него; остальные частицы практически не заряжаются. О. по электрич. проводимости осуществляется успешно (рис. 5), если компоненты минер. смеси значительно отличаются один от другого этим св-вом. Напр., проводники (антрацит, галенит, магнетит и др.) хорошо отделяются от полупроводников (боксит, касситерит, сфалерит и др.) и непроводников (алмаз, апатит, кварц и др.).

Диэлектрич. сепарация минералов основана на различии в траекториях движения частиц с разной диэлектрич.

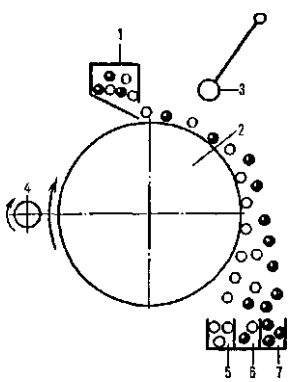


Рис. 5. Барабанный электростатический сепаратор: 1 – бункер для исходного материала; 2 – заряженный барабан; 3 – цилиндрич. электрод; 4 устройство для очистки барабана; 5–7 – приемники соотв. для непроводников, полупроводников и проводников.

проницаемостью в неоднородном электрич. поле. Для разделения минералов с близкими электрич. проводимостями применяют трибоэлектрич. сепарацию (контактную электризацию), основанную на способности твердых частиц заряжаться при трении о пов-сть сепаратора; разнородные частицы заряжаются одинаково по величине, но противоположно по знаку. Известны и др. методы электрического О., к-рое используют для доводки и разделения коллектив-

ных концентратов (напр., титаноциркониевых, оловянно-вольфрамовых и др.), на мономинеральные, а также в нек-рых случаях для О. руд (напр., калийных) или в сочетании с др. процессами (напр., магн. сепарацией) для переработки железных руд и отходов разных произ-в.

Радиометрическое обогащение основано на разнице в способности минералов испускать, отражать или поглощать радиоактивные излучения. В настоящее время известно более 20 методов радиометрического О.; почти половину из них уже применяют в пром-сти или подготавливают к внедрению. С помощью радиометрич. методов, к-рые используют для предварит. О. и в качестве основной и доводочных обогатит. операций, обрабатывают руды черных, цветных, редких и благородных металлов, алмазные россыпи и мн. др. неметаллич. полезные ископаемые. На основе естеств. радиоактивности таким образом выделяют куски руды, содержащие уран. Искусств. радиоактивность м. б. создана γ-облучением материала. Напр., при облучении обогащаемой бериллиевой руды вследствие ядерной р-ции возникает испускаемый куском руды поток нейтронов; мощность его определяется содержанием Be в этом куске независимо от того, какими минер. формами он представлен.

Разновидностью такого О. служит радиометрич. крупнопорционная сортировка – разделение руд на сорта по интенсивности искусств. радиоактивного излучения крупных их объемов, загруженных в транспортирующие устройства (вагонетки, автомашины и др.). Этот самый производительный и дешевый обогатит. процесс применяют только для О. руд, в к-рых ценные компоненты распределены достаточно неравномерно.

Для О. материалов с размерами кусков от 0,5 до 200–250 мм используют радиометрич. сепараторы (рис. 6). В них датчик регистрирует излучение и преобразует его в электрич. импульсы. Из датчика импульсы подаются в радиометр, в к-ром частота их поступления сравнивается с заранее заданным «пороговым» значением; при его превышении подается команда на исполнит. механизм, разделяющий ископаемое сырье, поступающее с ленточного конвейера, на концентрат и хвосты. В описанных сепараторах обычно обогащается материал с размером кусков 20–25 мм.

Из др. методов интересно авторадиометрическое О. – разделение по интенсивности излучения естеств. радиоактивных элементов, входящих в состав разл. руд. Этот метод широко применяют для О. урановых руд и руд, в к-рых ценный компонент находится в минералах, попутно содержащих радиоактивный элемент.

Радиометрическое О. дешевле гравитационного, магнитного и электрического и поэтому позволяет снижать существующие требования к содержанию в сырье полезных компонентов, а также вовлекать в пром. использование некондиционные разубоженные (содержащие меньше ценных составляющих, чем вмещающие породы) и забалансовые (малая мощность залежей, глубокое залегание, сложность добычи и т. д.) руды.

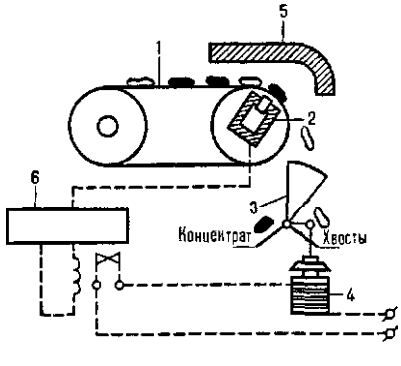


Рис. 6. Радиометрический сепаратор: 1 – ленточный конвейер; 2 – датчик радиометра; 3 – разделяющий шиберный механизм; 4 – электромагнит, поворачивающий шибер; 5 – экран; 6 – радиометр.

Обогащение по трению и форме основано на использовании различий в скоростях движения разделяемых частиц на плоскости под действием разл. сил. Скорость движения частиц по наклонной плоскости (при заданном угле наклона) зависит от состояния пов-сти самих частиц, их формы, размера, влажности, плотности, св-в пов-сти, по к-рой они перемещаются, характера движения (качение или скольжение), а также среды, в к-рой происходит разделение. Частицы могут перемещаться под действием силы тяжести (при движении по наклонной плоскости), центробежной силы (при движении по горизонтальной плоскости вращающегося диска) и в результате комбинир. действия сил тяжести, центробежной и трения (винтовые сепараторы, см. ниже). Для эффективного разделения этим методом необходима узкая классификация материала по размерам частиц. Обычно О. по трению и форме применяют для ископаемого сырья с размером частиц 10–100 мм и осуществляют в устройствах с неподвижной (наклонные плоскости, винтовые сепараторы) и подвижной (барабанные, ленточные, дисковые, вибрационные сепараторы и грохоты) рабочей пов-стью. Напр., плоскостные сепараторы используют для О. слюды, винтовые – для О. слюды, вольфрамита, касситерита и магнетита, ленточные – для разделения тонких абразивных порошков на фракции разной формы и отделения мелкого техн. графита от пластинок слюды, вибрационные – для разделения по размерам частиц порошкообразных материалов.

Обогащение по упругости основано на различии траекторий. по к-рым отбрасываются частицы минералов с неодинаковой упругостью при падении на плоскость. Такое разделение частиц применяют при О. строит. материалов (щебня, гравия и др.) и осуществляют, как правило, в барабанных сепараторах. Для О. гравия иногда используют сепараторы с наклонной плитой. Падая на нее, более упругие частицы отражаются под бо́льшим углом с большей скоростью; менее упругие непрочные частицы отражаются незначительно и попадают в соответствующие приемники.

Обогащение на жировых поверхностях (жировой процесс) основано на избират. закреплении нек-рых минералов на пов-сти, покрытой слоем жира. При протекании минер. пульпы по слою жирового покрытия гидрофобные частицы прилипают к ней, а гидрофильные удаляются потоком воды в хвосты. Этот процесс в осн. используют в операциях доводки первичных (черновых) алмазных концентратов, выделяемых при О. алмазосодержащего сырья. Жировыми покрытиями служат смеси, в состав к-рых в зависимости от св-в руды и т-ры воды в разных соотношениях входят нефть и машинное масло, иногда вазелин, парафин и др. Процесс осуществляют на т. наз. жировых столах. Непрерывно действующий стол оборудован бесконечной резиновой лентой шириной 1 м, натянутой на два барабана, к-рые смонтированы на раме, установленной на пружинных опорах; стол может совершать колебания в плоскости потока; слой жира с прилипшими частицами снимается скребком под разгрузочным барабаном.

Прочие способы. Для О. полезных ископаемых используют также след. методы: фотонейтронный (бериллиевые руды), фотометрический (золотоносные руды и неметаллич. материалы), фото- и рентгенолюминесцентные (алмазы), гамма-абсорбционный (железные руды), нейтронно-абсорбционный (борные руды) и т. д. Различия в физ.-хим. св-вах пов-стей разделяемых материалов лежат в основе флотационного О. (см. *Флотация*). Особый вид физ.-хим. О., основанного на избират. смачивании материалов ртутью, – амальгамация, применяемая преим. для извлечения благородных металлов (см. *Амальгамы*).

Все перечисл. операции и методы разделения и концентрирования используют каждый в отдельности и в разных сочетаниях. Нек-рые общие расходные показатели (на 1 т обогащаемой руды): 2–4 м³ воды; кол-во оборотной воды (в замкнутых системах водоснабжения) 90–95%; затраты электроэнергии 0,3–0,7 кВт·ч.

Вспомогательные операции. Работа предприятий

Обезвоживание. При О. вспомогат. операции сводятся гл. обр. к обезвоживанию, к-рому подвергают концентраты, полученные мокрыми методами. Конечная влажность обезвоженного продукта зависит от способа и продолжитель-

ности удаления влаги, св-в пов-стей минералов, их плотности, размеров частиц, соотношения твердое : жидкое в исходной смеси, наличия примесей и добавок, условий эксплуатации оборудования и др.

Дренирование – наиб. простой способ удаления влаги, применяемый в осн. к крупно- и среднезернистым продуктам (конечная влажность 5–10%). Заключается в стекании воды с пов-сти обогащенного продукта через стенки и днища спец. конич. бункеров, снабженных отверстиями.

Сгущение и фильтрование – способы обезвоживания жидких пульп, содержащих мелкие и тонкоизмельченные частицы. После сгущения (см. также *Осаждение*) получают продукты с содержанием влаги 40–60%, после *фильтрования* – 10–15%. Сгущение жидких продуктов производят преим. в одно- и многоярусных цилиндрич. (радиальных) аппаратах диаметром 2,5–30 м. Для сгущения пульп, содержащих быстрооседающую твердую фазу, применяют гидросепараторы (небольшие сгустители с центр. приводом). Если при сгущении не требуется получения чистого слива, используют гидроциклоны. При их установке перед сгустителями питанием последних служит слив из гидроциклонов; сгущенные продукты, выходящие из аппаратов, объединяются. Фильтрование осуществляют на барабанных, дисковых, карусельных, камерных и ленточных вакуум-фильтрах. На нек-рых обогатит. фабриках (напр., при О. калийных руд) концентраты обезвоживают на центрифугах. Сгущение и фильтрование можно интенсифицировать обработкой жидких пульп с помощью т. наз. реагентов-флокулянтов (полиакриламида и др.) и магн. методами (см. *Омагничивание* водных систем).

Сушка и пылеулавливание. Для исключения возможности смерзания в зимнее время при перевозках и хранении, а также в соответствии с требованиями технологии дальнейшей переработки продукты О. подвергают сушке, к-рая позволяет полностью удалить из них внеш. влагу. Для сушки используют разл. типы сушилок (барабанные, турбинные, шнековые, трубчатые, кипящего слоя). После сушильных агрегатов для удаления пыли устанавливают спец. оборудование (см. *Пылеулавливание*).

Другие операции. Важное место на обогатит. фабриках занимают внутр. транспорт сырья и готовой продукции, водо- и энергоснабжение, охрана труда и окружающей среды и др.

Работа предприятий. Совр. обогатит. фабрики – высокомеханизир., автоматизир. предприятия, перерабатывающие 50–55 тыс. т/сут горной массы. Основой их работы служат автоматич. системы контроля и управления технол. процессами и предприятием в целом. Важное значение для эффективного функционирования обогатит. фабрик имеет высокопроизводит. оборудование. Пример – драги, представляющие собой комплексно-механизир. горно-обогатит. агрегаты производительностью 100–550 м^3/ч минер. сырья, оснащенные ср-вами автоматизир. управления технол. процессами (выемка-погрузка, промывка, измельчение, грохочение, классификация, концентрирование на столах, амальгамация и др.). Технол. контроль произ-ва включает: гранулометрич. анализ и определение состава исходного материала и продуктов О., установление плотности пульп, непрерывный учет кол-ва обогащаемого в-ва, определение выхода концентратов и хвостов и т. д.

Главные направления и перспективы развития. О. позволяет извлекать из сырья 92,5–95,4% ценных компонентов (1990). При этом их концентрация увеличивается в десятки и сотни раз. Напр., из молибденовых и вольфрамовых руд с содержанием 0,05–0,1% Mo и 0,1–0,2% W приготовляют соотв. 47–50%-ные и 45–65%-ные концентраты; содержание в рудах тяжелых цветных металлов (Cu, Pb, Zn) составляет 0,3–2%, а получаемых концентратов – 2–70%; зольность углей снижается с 20–35 до 8–15%.

Традиционно сложившаяся система техники и технологии добычи полезных ископаемых и их О. создавалась гл. обр. для извлечения только одного осн. рудного компонента и в настоящее время уже не отвечает все расширяющейся практике т. наз. безотходной переработки минер. сырья (см. *Безотходные производства*). Для ее достижения необходимо: совершенствовать отдельные процессы и методы О. и применять комбинир. схемы (с использованием хим. и термич. переработки, а также *гидрометаллургии* и *пирометаллургии*) с целью макс. повышения качества концентратов; увеличивать производительность отдельных предприятий путем интенсификации процессов и укрупнения оборудования; комплексно использовать полезные ископаемые с извлечением из них всех ценных компонентов и утилизацией отходов (чаще всего для изготовления строит. материалов); максимально автоматизировать произ-во; обеспечивать миним. загрязнение окружающей среды.

Масштабы использования полезных ископаемых непрерывно возрастают, однако их качество ухудшается, а стоимость увеличивается вследствие перехода от разработки месторождений богатых руд к разработке месторождений бедных руд, к добыче минер. сырья, залегающего в труднодоступных районах, в сложных горио-геол. условиях, на больших глубинах. Переработка обогащенного сырья значительно дешевле, чем природного; при перевозке концентратов вместо руды высвобождается большое число транспортных ср-в и т. д. Методы О. применяют также в разл. химико-технол. процессах (разделение смесей кристаллов солей в их насыщ. р-рах; извлечение ионитов после сорбции на них в-в из р-ров), в пищ., микробиол. и иных отраслях пром-сти. Все это предопределяет дальнейшее возрастание роли О. в нар. х-ве.

Лит.: Классен В. И., Обогащение руд (химического сырья), М., 1979; *Физические и химические основы переработки минерального сырья*, М., 1982; Титков С. Н., Мамедов А. И., Соловьев Е. И., Обогащение калийных руд, М., 1982. Справочник по обогащению руд. Основные процессы, 2 изд., М., 1983; Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытания, обогатимость, контроль и автоматика, М., 1983; Справочник по обогащению руд. Обогатительные фабрики, 2 изд., М., 1984; Ласкорин Б. Н., Барский Л. А., Персиц В. З., Безотходная технология минерального сырья, М., 1984; Горная энциклопедия, т. 2, М., 1986, с. 98–99, 157–60; т. 3, М., 1987, с. 232–33, 529–32; Кармазин В. В., Кармазин В. И., Магнитные и электрические методы обогащения, М., 1988; Обогатимость железных руд. Справочное пособие, М., 1989.

В. Г. Зернацкий.

ОБРАБО́ТКА РЕЗУЛЬТА́ТОВ ЭКСПЕРИМЕ́НТА в химии, заключается в применении методов мат. статистики для оценки значений разл. физ. величин (св-ва соед., параметры химико-технол. процессов и др.), характеризующих изучаемые объекты, и (или) зависимости этих величин от одного либо неск. изменяемых внеш. условий (напр., т-ра, давление, тип катализатора). Обработка результатов эксперимента (О. р.) включает, как правило, также и определение точности данных, полученных при его проведении.

Результаты измерений обычно содержат случайные ошибки, поэтому статистич. оценки выполняют только при наличии серии измерений – т. наз. случайной выборки. Для оценки измеряемого значения к.-л. величины или исследуемой зависимости ее от внеш. условий по данным выборки рассчитывают т. наз. выборочные параметры, характеризующие статистич. распределение ошибок в проведенном эксперименте. Такое распределение, как правило, подчиняется т. наз. нормальному закону, конкретный вид к-рого определяют два параметра – выборочное среднее и выборочная дисперсия (см. ниже).

Точность получаемых оценок устанавливают с помощью статистич. критериев Стьюдента (t-критерий), Фишера (F-критерий) и т. д. При этом количеств. мерами служат т. наз. доверит. вероятность β и уровень значимости статистич. критерия $p = 1 - \beta$. При заданных требованиях на точность результатов измерений доверит. вероятность (уровень значимости) определяет надежность полученной оценки.

О. р. измерений значения физической величины. Проводится, если условия опыта не изменяются или их возможные изменения не учитываются. Такая О. р. состоит в оценке значения выборочного среднего (среднего арифметического) и определении ее точности. При этом различают О. р. прямых и косвенных измерений.

Прямые измерения. При таких измерениях числовое значение определяемой величины непосредственно считывается с показаний прибора (напр., весов). Если при повторных измерениях одной и той же величины a получаются неразличимые результаты x для принятой градуировки шкалы прибора, то в этом случае в качестве абс. погрешности измерений м. б. принята цена деления шкалы. Если же при n повторных измереннях регистрируются разл. отсчеты по шкале прибора, то их совокупность может рассматриваться как выборка случайных величин $x_1, x_2, \ldots, x_n$. В качестве наиб. вероятной оценки значения измеряемой величины в этом случае обычно полагают выборочное среднее

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i, \qquad (1)$$

к-рое принимают за приближенное значение a, т. е. $a \approx \bar{x}$.

Т. к. ошибки измерений случайны, полученная оценка результата $\bar{x}$ также случайна. Мерой ее погрешности служит т. наз. выборочный стандарт среднего

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{S_x^2/n}, \qquad (2)$$

где S_x^2 – выборочная дисперсия, к-рая может вычисляться на основании той же выборки:

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}{n-1}. \qquad (3)$$

Значение погрешности найденной оценки $\bar{x}$ определяется величиной т. наз. доверит. интервала ε_β, к-рый «накрывает» истинное значение a с заданной доверит. вероятностью, т. е.

$$a = \bar{x} \pm \varepsilon_\beta. \qquad (4)$$

Величина доверит. интервала при достаточно больших объемах выборки ($n \geqslant 30 - 50$) зависит только от принимаемого значения β, напр.:

для $\beta = 0{,}68$	$\varepsilon_\beta = S_{\bar{x}}$;	(5а)
для $\beta = 0{,}95$	$\varepsilon_\beta = 2S_{\bar{x}}$;	(5б)
для $\beta = 0{,}99$	$\varepsilon_\beta = 3S_{\bar{x}}$.	(5в)

При значениях $n < 30$, что наиб. характерно для эксперимента, существенна зависимость ε_β также и от числа опытов. В этом случае для вычисления ε_β в качестве коэф. используют табл. значение t-критерия (см. табл. на форзаце в конце тома), соответствующее уровню значимости $p = 1 - \beta$ и числу степеней свободы выборочной дисперсии $f = n - 1$:

$$\varepsilon_\beta = t(p,f)\sqrt{\frac{S_x^2}{n}}. \qquad (6)$$

Если значения границ доверит. интервала $\bar{x} - \varepsilon_\beta$ и $\bar{x} + \varepsilon_\beta$ имеют разные знаки, оценка результата незначима, и с вероятностью β можно полагать, что $\bar{x} \approx 0$. Обычно принимают $\beta = 0{,}95$, реже 0,99 и 0,999.

Пример 1. При взвешивании образца анализируемого в-ва получены след. результаты: 47,12; 47,08; 47,13 г. Оценить истинную массу образца и определить точность этой оценки для $\beta = 0{,}95$. В данном случае $n = 3$; $p = 1 - \beta = 1 - 0{,}95 = 0{,}05$; $f = n - 1 = 3 - 1 = 2$. По ф-лам (1)–(3) вычисляют выборочные среднее и дисперсию:

$$\bar{x} = \frac{(47{,}12 + 47{,}08 + 47{,}13)}{3} = 47{,}11 \text{ г},$$

$$S_x^2 = \frac{(47{,}12 - 47{,}11)^2 + (47{,}08 - 47{,}11)^2 + (47{,}13 - 47{,}11)^2}{3-1} = 0{,}0007 \text{ г}^2.$$

Далее по таблицам распределения Стьюдента находят величину $t(p,f) = t(0{,}05;\ 2) = 4{,}30$ и по ф-ле (6) рассчитывают величину доверит. интервала:

$$\varepsilon_\beta = 4{,}30\sqrt{\frac{0{,}0007}{3}} = 0{,}07 \text{ г}.$$

Оценка массы образца по ф-ле (4) составляет $47{,}11 \pm 0{,}07$ г. С увеличением числа измерений ε_β уменьшается. Так, если дополнить проведенные измерения результатами еще двух взвешиваний (47,09 и 47,13 г), то $n = 5$, $f = n - 1 = 5 - 1 = 4$, и аналогично предыдущему определяют: $\bar{x} = 47{,}11$ г; $S_x^2 = 0{,}00055$ г^2; $t(0{,}05;\ 4) = 2{,}78$; $\varepsilon_\beta = 0{,}03$ г. Т. обр., точность оценки массы возрастает более чем в два раза: $47{,}11 \pm 0{,}03$ г.

Косвенные измерения. Таким измерением наз. расчет величины y по результатам прямых измерений $x_1, x_2, \ldots, x_k$ неск. величин $a_1, a_2, \ldots, a_k$. В общем случае вычислит. процедура определения y представляется в виде ф-ции k переменных:

$$y = y(x_1, x_2, \ldots, x_k). \qquad (7)$$

Тогда выборочное среднее находят подстановкой в расчетные ф-лы выборочных средних прямо измеренных величин:

$$\bar{y} = y(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_k). \qquad (8)$$

Выборочную дисперсию вычисляют по ф-ле:

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 S_{\bar{x}_i}^2, \qquad (9)$$

где $\partial y/\partial x_i$ – частная производная ф-ции y по прямо измеренной величине x_i. При определении доверит. интервала для результата косвенного измерения общее число опытов n принимается равным $\sum_{i=1}^{k} n_i$, где n_i – число измерений x_i; число степеней свободы $f = n - k$.

Последовательность расчетов: 1) вычисляют выборочные средние и дисперсии прямо измеренных величин. 2) По ф-лам (8) и (9) находят выборочные среднее и дисперсию искомой величины. 3) По табл. распределения Стьюдента находят значение t-критерия и вычисляют доверит. интервал полученной оценки измерения.

О. р. исследования зависимости физической величины от изменяющихся условий опытов (построение математической модели). Проводится с целью построения аналит. (в виде ур-ния) зависимости значения величины y, характеризующей изучаемый объект и наз. откликом, от одного либо ряда изменяющихся внеш. условий, или факторов, $x_1, x_2, \ldots, x_k$, к-рые образуют т. наз. факторное пространство.

Введем нек-рые понятия матричной алгебры, используемые при получении оценок зависимостей и определении их точности. Матрицей A называют нек-рую таблицу чисел; порядок, или размер, матрицы $m \times n$ определяют число ее строк m и число столбцов n. Элементы матрицы A обозначают через a_{ij}, где первый индекс указывает на его принадлежность к i-й строке, второй – j-му столбцу (для матрицы B – элементы b_{ij}, для матрицы D – d_{ij} и т. д.). Матрицу, состоящую из одного столбца, называют вектором a, матрицу, содержащую одинаковое число строк и столбцов (при $m = n$), – квадратной матрицей. Элемент матрицы, у к-рого значения индексов равны ($i = j$), называют диагональным. Матрицу, все элементы к-рой, кроме диагональных, равны нулю, называют диагональной; если все ее диагональные элементы равны 1, матрицу называют единичной и обозначают через E. Матрицу, у к-рой строки заменены столбцами, а столбцы – строками, называют транспонированной и обозначают через A′. Если A = A′, такую матрицу называют симметричной. Сумма двух матриц A и B одинакового порядка $m \times n$ – матрица $D = A + B$ того же порядка, для к-рой $d_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$ ($i = 1, 2, \ldots, m$; $j = 1, 2, \ldots, n$). Произведение матрицы U порядка $m \times s$ на матрицу V порядка $s \times n$ – матрица $Q = UV$ порядка $m \times n$, где

$$q_{ij} = \sum_{k=1}^{s} u_{ik} v_{kj} \quad i = 1, 2, \ldots, m \quad j = 1, 2, \ldots, n.$$

Произведением матрицы U порядка $m \times s$ на вектор v порядка s служит вектор $q = U_v$ порядка m, где

$$q_i = \sum_{k=1}^{s} u_{ik} v_k \quad i = 1, 2, \ldots, m.$$

Обратной матрицей по отношению к данной матрице A называют такую матрицу A^{-1}, произведением к-рой на исходную является единичная матрица $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

Далее в тексте вводятся матрицы Ф, N и C, а также векторы x, y, y^p, b и t, принятые в мат. статистике.

В зависимости от организации опытов принято различать пассивный и активный эксперименты. При проведении пассивного эксперимента для каждого измерения значения отклика y_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) регистрируется совокупность значений факторов $x_i = (x_{1i}, x_{2i}, \ldots, x_{ki})$, представляющая собой точку в факторном пространстве с соответствующими значениями координат. Ценность пассивного эксперимента

существенно зависит от того, насколько широки пределы изменения факторов; как правило, область его применения – действующие хим. произ-ва. Активный эксперимент (см. *Планирование эксперимента*) отличается возможностью целенаправленного изменения значений факторов по заранее выбранному плану со стабилизацией этих значений в каждом опыте, что позволяет постановку т. наз. параллельных опытов, т. е. воспроизведение опытов для многократных измерений отклика в одних и тех же точках факторного пространства.

Построение мат. модели (ур-ния регрессии)

$$y = y(x, b) \tag{10}$$

состоит в нахождении значений ее параметров – выборочных коэф. регрессии $b = (b_0, b_1, b_2, \ldots, b_m)$ и проводится обычно т. наз. методом наим. квадратов. Последний обеспечивает минимизацию суммы квадратов отклонений (остаточной суммы квадратов) результатов расчета по ур-нию регрессии $y_i^{(p)} = y(x_i, b)$ от соответствующих эксперим. значений отклика y_i во всех зарегистрированных точках факторного пространства ($i = 1, 2, \ldots, n$), отвечающих условиям опытов:

$$R = \sum_{i=1}^{n} (y_i^{(p)} - y_i)^2. \tag{11}$$

Наиб. просто задача определения параметров решается для линейных по ним мат. моделей. При О. р. пассивного эксперимента такие модели в общем случае представляют в виде суммы $l = m + 1$ базовых ф-ций от факторов – т. наз. регрессоров – с коэф., к-рые и являются искомыми параметрами:

$$y(x) = \sum_{j=0}^{m} b_j \varphi_j(x), \tag{12}$$

где $\varphi_j(x)$ – регрессоры; b_j – параметры модели.

Конкретный вид регрессоров подбирают так, чтобы достигнуть удовлетворительной точности описания эксперим. данных. Напр., при описании исследуемого св-ва соед. многочленом (полиномом) второго порядка от двух переменных (т-ры и давления) ур-ние мат. модели (12) примет вид:

$$y(x) = y(x_1, x_2) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1^2 + b_4x_2^2 + b_5x_1x_2. \tag{13}$$

В данном случае регрессорами являются след. ф-ции факторов:

$$\varphi_0(x) = 1, \quad \varphi_1(x) = x_1, \quad \varphi_2(x) = x_2, \quad \varphi_3(x) = x_1^2, \quad \varphi_4(x) = x_2^2,$$
$$\varphi_5(x) = x_1x_2. \tag{14}$$

Самый простой вид имеет линейная ф-ция одной переменной – прямая линия на плоскости $x - y$:

$$y(x) = b_0 + b_1x. \tag{15}$$

Для мат. моделей этого класса вычислит. процедура метода наим. квадратов сводится к решению системы линейных алгебраич. ур-ний порядка l относительно вектора неизвестных параметров модели b. Эту систему ур-ний составляют след. образом:

1) формируют матрицу Ф порядка $n \times l$, столбцы к-рой представляют собой значения регрессоров для каждого опыта

$$\Phi = \begin{bmatrix} \varphi_0(x_1)\ \varphi_1(x_1) \ldots \varphi_m(x_1) \\ \varphi_0(x_2)\ \varphi_1(x_2) \ldots \varphi_m(x_2) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_0(x_n)\ \varphi_1(x_n) \ldots \varphi_m(x_n) \end{bmatrix}; \tag{16}$$

2) эту матрицу транспонируют и умножают на исходную, получая в результате симметричную матрицу (порядка l) коэф., или параметров, системы ур-ний:

$$N = \Phi'\Phi; \tag{17}$$

3) умножают транспонированную матрицу на вектор значений отклика $y = (y_1, y_2, \ldots, y_n)$, получая вектор правых частей (порядка l) системы ур-ний;

4) составляют т. наз. систему нормальных ур-ний, к-рую принято записывать в виде:

$$(\Phi'\Phi)\,b = (\Phi'y). \tag{18}$$

В частном случае при построении модели в виде линейной ф-ции одной переменной в соответствии с ур-нием (15) решение системы (18) сводится к вычислению значений параметров b_1 и b_0 по ф-лам:

$$b_1 = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_iy_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2_n}, \tag{19а}$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b_1 \sum_{i=1}^{n} x_i}{n}. \tag{19б}$$

Практич. применение ф-л (18) и (19) может потребовать предварит. изменения масштаба факторов из-за возможной значит. погрешности в расчете параметров модели, обусловленной вычислит. св-вами этих ф-л. Если порядок значений элементов в столбцах матрицы Ф превышает 10^1, то выполняют пересчет значений соответствующих факторов либо путем перехода к др. единицам измерения (напр., от секунд к часам), либо их преобразованием к безразмерному виду с размещением на интервале от -1 до 1 (т. наз. нормирование) по ф-ле:

$$x_{ui}^{(n)} = \frac{2x_{ui} - 2x_u^{(\min)} - \Delta x_u}{\Delta x_u}, \tag{20}$$

где $\Delta x_u = x_u^{\max} - x_u^{\min}$; $x_u^{\min}$, $x_u^{\max}$ – миним. и макс. значения u-го фактора в опытах.

Лучшие по точности значения параметров модели получают при нормировании всех факторов $x_u(x)$, $u = 1, 2, \ldots, k$, поскольку в данном случае они приводятся к величинам одного масштаба. Для восстановления ур-ния мат. модели в исходных единицах измерения и масштабах факторов в ф-ле (12) осуществляют обратную подстановку согласно ф-ле (20).

Анализ точности построенной таким образом модели проводят разными методами в зависимости от характера и св-в факторов и отклика. Наиб. распространен т. наз. регрессионный анализ, к-рый состоит в выделении относительно значимых факторов сопоставлением их вклада с погрешностью эксперимента и в проверке мат. модели на адекватность описания изучаемого объекта исходным данным путем сравнения погрешности вычисления значений отклика по полученному ур-нию регрессии с воспроизводимостью опытов. Использование регрессионного анализа требует выполнения след. условий, предъявляемых к обрабатываемым эксперим. данным: а) ошибки измерений факторов пренебрежимо малы в сопоставлении с ошибкой измерения отклика; б) ошибки измерений отклика распределены по нормальному закону; в) выборочные дисперсии откликов во всех опытах однородны (соизмеримы).

При проведении пассивного эксперимента обычно не удается полностью удовлетворить перечисленным условиям или получить необходимые данные в достаточном объеме. Поэтому на практике при О. р. принимают нек-рые допущения или ограничиваются неполным использованием этой методики. В осн. ее сводят к расчету т. наз. остаточной дисперсии:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{R}{n - l}, \tag{21}$$

в к-ром для определения остаточной суммы квадратов R по ф-ле (11) результаты вычислений $y_i^{(p)}$ получают при умножении матрицы Ф на вектор параметров модели b:

$$y^{(p)} = \Phi b, \qquad (22)$$

а также к попытке упрощения вида мат. модели исключением относительно незначимых регрессоров, для чего находят вектор t:

$$t_j = \frac{|b|}{\sqrt{c_{jj}}} \quad j = 0, 1, \ldots, m, \qquad (23)$$

где c_{jj} – диагональные элементы т. наз. ковариационной матрицы:

$$C = N^{-1}. \qquad (24)$$

Регрессор, к-рому соответствует миним. значение t_j, исключают из модели, составляют и решают новую систему ур-ний. Рассчитывают новое значение остаточной дисперсии, и если оно оказывается меньше, чем для исходной модели, принимают упрощенную модель. Процедура последоват. исключения регрессоров может продолжаться, пока уменьшается остаточная дисперсия.

Если дисперсия отклика известна и рассчитана по специально поставленным параллельным опытам (что часто исключается в условиях пассивного эксперимента), мат. модель м. б. проверена на адекватность описания объекта исходным данным с использованием F-распределения Фишера. Для этого вычисляют отношение остаточной дисперсии к выборочной дисперсии отклика (большей по значению к меньшей). Если это отношение оказывается меньше табличного значения F-критерия:

$$\frac{S_\delta^2}{S_м^2} < F(p, f_1, f_2), \qquad (25)$$

где f_1, f_2 – число степеней свободы соотв. большей и меньшей дисперсий, то различие этих дисперсий принимается незначимым, ошибка определения значений отклика по ур-нию регрессии – сравнимой с воспроизводимостью опытов, а мат. модель – адекватно описывающей экспериментально исследованный объект. Причиной неадекватности модели объекту м. б. неучтенные существ. факторы или неправильный выбор ее вида.

Пример 2. Найти аналит. зависимость вязкости азота μ от давления P при 25 °С по след. данным:

P, МПа	3,50	6,90	13,71	34,12	68,15
μ, мПа·с	0,0185	0,0190	0,0208	0,0286	0,0415

Использование этих данных в качестве координат для изображения соответствующих точек на плоскости P–μ позволяет сделать вывод о том, что упомянутая зависимость в рассматриваемом интервале давлений близка к линейной [см. ф-лу (15)]:

$$\mu = b_0 + b_1 P$$

Параметры b_1 и b_0 м. б. определены по ф-лам (19) с использованием результатов вычислений, сведенных в табл. (i-номер опыта):

i	P_i	μ_i	$P_i\mu_i$	P_i^2	μ_i^2	$\mu_i^2 - \mu_i$
1	3,50	0,0185	0,0647	12,25	0,0177	−0,0007
2	6,90	0,0190	0,1311	47,61	0,0189	−0,0001
3	13,71	0,0208	0,2852	187,96	0,0215	0,0007
4	34,12	0,0286	0,9758	1164,10	0,0288	0,0003
5	68,15	0,0415	2,8282	4644,40	0,0413	−0,0002
Σ	126,38	0,1284	4,2850	6056,32	–	–

$$b_1 = \frac{5 \cdot 4{,}2850 - 126{,}38 \cdot 0{,}1284}{5 \cdot 6056{,}32 - 126{,}38^2} = 0{,}00036$$

$$b_0 = \frac{0{,}1284 - 0{,}00036 \cdot 126{,}38}{5} = 0{,}0165.$$

Полученная модель имеет вид:

$$\mu = 0{,}0165 + 0{,}00036P.$$

В последнем столбце табл. приведены отклонения расчетных значений μ_i^2 от исходных μ_i.

В общем последовательность действий при построении аналит. зависимости, описывающей эксперим. данные, включает след. этапы: 1) результаты опытов сводят в табл., строки к-рой соответствуют экспериментам, а столбцы – наблюдаемым значениям факторов. 2) Задают вид искомой зависимости (параметры к-рой подлежат определению), включающей необходимые регрессоры. 3) Для каждого регрессора в полученной табл. вводят дополнит. столбец, в к-рый заносят значение регрессора в каждом опыте. 4) Составляют систему нормальных ур-ний (18). 5) Решением этой системы определяют оценки параметров искомой зависимости. 6) По соотношению (25) проверяют адекватность полученной зависимости эксперим. данным. 7) Определяют по ф-ле (23) для каждого найденного параметра значения t. 8) Делают попытку упрощения указанной зависимости путем исключения из нее регрессора с параметром, имеющим наименьшее значение t. 9) Повторяют процедуру с п. 2 по п. 6. 10) Сделанное упрощение принимают и вычислит. процедуру продолжают с п. 7, если рассчитываемая по ф-ле (21) остаточная дисперсия для упрощенной модели будет меньше, чем для исходной.

Лит. Химмельблау Д., Анализ процессов статистическими методами, пер. с англ., М., 1973; Крамер Г., Математические методы статистики, пер. с англ., 2 изд., М., 1975; Ахназарова С. Л., Кафаров В. В., Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, М., 1978; Себер Дж., Линейный регрессионный анализ, пер. с англ., М., 1980; Форсайт Дж., Машинные методы математических вычислений, пер. с англ., М., 1980; Мэйндониальд Дж., Вычислительные алгоритмы в прикладной статистике, пер. с англ., М., 1988; Эберт К., Компьютеры. Применение, пер. с нем., М., 1988. *Ю. К. Щипин.*

ОБРАТИ́МЫЕ И НЕОБРАТИ́МЫЕ ПРОЦЕ́ССЫ, пути изменения состояния термодинамич. системы. Процесс наз. обратимым, если он допускает возвращение рассматриваемой системы из конечного состояния в исходное через ту же последовательность промежут. состояний, что и в прямом процессе, но проходимую в обратном порядке. При этом в исходное состояние возвращается не только система, но и среда. Обратимый процесс возможен, если и в системе, и в окружающей среде он протекает равновесно. При этом предполагается, что равновесие существует между отдельными частями рассматриваемой системы и на границе с окружающей средой. Обратимый процесс – идеализир. случай, достижимый лишь при бесконечно медленном изменении термодинамич. параметров. Скорость установления равновесия должна быть больше, чем скорость рассматриваемого процесса. Если невозможно найти способ вернуть и систему, и тела в окружающей среде в исходное состояние, процесс изменения состояния системы наз. необратимым.

Необратимые процессы могут протекать самопроизвольно только в одном направлении; таковы диффузия, теплопроводность, вязкое течение и др. Для хим. р-ции применяют понятия термодинамич. и кинетич. обратимости, к-рые совпадают только в непосредств. близости к состоянию равновесия. Р-ция $A + B \rightleftarrows C + D$ наз. кинетически обратимой или двусторонней, если в данных условиях продукты C и D могут реагировать друг с другом с образованием исходных в-в A и B. При этом скорости прямой и обратной р-ций, соотв. $\vec{w} = \vec{k}[A][B]$ и $\overleftarrow{w} = \overleftarrow{k}[C][D]$, где $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$ – константы скорости, [A], [B], [C], [D] – текущие концентрации (активности), с течением времени становятся равными и наступает *химическое равновесие*, в к-ром $\vec{k}/\overleftarrow{k} = K$ – *константа равновесия*, зависящая от т-ры. Кинетически необратимыми (односторонними) являются обычно такие р-ции, в ходе к-рых хотя бы один из продуктов удаляется из зоны р-ции (выпадает в осадок, улетучивается или выделяется в виде малодиссоциированного соед.), а также р-ции, сопровождающиеся выделением большого кол-ва тепла.

На практике нередко встречаются системы, находящиеся в *частичном равновесии*, т. е. в равновесии по отношению к определенного рода процессам, тогда как в целом система неравновесна. Напр., образец закаленной стали обладает пространств. неоднородностью и является системой, неравновесной по отношению к диффузионным процессам, однако в этом образце могут происходить равновесные циклы мех. деформации, поскольку времена релаксации диффузии и деформации в твердых телах отличаются на десятки порядков. Следовательно, процессы с относительно большим временем релаксация являются кинетически заторможенными и могут не приниматься во внимание при термодинамич. анализе более быстрых процессов.

Необратимые процессы сопровождаются диссипативными эффектами, сущностью к-рых является производство (генерирование) энтропии в системе в результате протекания рассматриваемого процесса. Простейшее выражение закона диссипации имеет вид:

$$\bar{T}d_iS = \delta_iQ,$$

где $\bar{T}$ – средняя т-ра, d_iS – производство энтропии, δ_iQ – т. наз. нескомпенсированная теплота Клаузиуса (теплота диссипации).

Обратимые процессы, будучи идеализированными, не сопровождаются диссипативными эффектами. Микроскопич. теория О. и н. п. развивается в *статистической термодинамике*. Системы, в к-рых протекают необратимые процессы, изучает *термодинамика необратимых процессов*.

Лит. см. при ст. *Химическая термодинамика.* *Е. П. Агеев.*

ОБРА́ТНЫЙ ОСМОС, см. *Мембранные процессы разделения.*

ОБРАЩЕ́НИЕ ФОТОГРАФИ́ЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕ́НИЯ, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

ОБЩАЯ ХИ́МИЯ, понятие, не имеющее однозначного смысла; О. х. обычно называют курс в нек-рых нехимических вузах, представляющий собой совокупность ряда разделов неорг., орг., физ. и аналит. химии, а также др. направлений хим. науки. Как правило, конкретное содержание курса О. х. определяется спецификой вуза. О. х. обычно включает информацию о хим. и физ. св-вах важнейших неорг. и орг. в-в, осн. сведения о теории строения в-в, элементы хим. термодинамики и кинетики, учение о р-рах, сведения о закономерностях орг. синтеза, основы физ.-хим. анализа в-в и др.

О. х. также иногда называют произвольно выбранную совокупность разделов разл. направлений хим. науки, чтобы подчеркнуть определенную неадекватность и эклектичность существующей рубрикации хим. науки (напр., неорг. и орг. химия – в основе рубрикации объекты исследования, аналит. химия – в основе рубрикации цели и методы исследования).

А. Ф. Воробьев.

ОБЪЁМНЫЙ АНА́ЛИЗ, совокупность методов количеств. анализа в-в, основанных на измерении объема жидкой, газовой или твердой фазы. Объем газовой фазы измеряют при известных т-ре и давлении. К О. а. относят: *титриметрию* (кроме метода с использованием весовых бюреток); газовый анализ, основанный на измерении объема смеси газов до и после поглощения определяемого компонента (т. наз. волюмометрия); методы, основанные на измерении объема осадка, полученного при взаимод. определяемого компонента с реагентом; методы анализа, в к-рых измеряют объем газообразного продукта взаимод. определяемого компонента с реагентом, напр.: определение гидрида металла или металла по объему H_2, выделившегося при взаимод. определяемого в-ва с H_2O или к-той соотв.; методы анализа, основанные на измерении по объему определяемой фазы, выделенной из исследуемой гетерог. системы, напр., центрифугированием суспензии. К О.а. иногда относят колориметрич. метод анализа по длине окрашенной зоны р-ции определяемого компонента газовой смеси с реагентом, равномерно распределенным в трубке с постоянным сечением. Ранее под «О. а.» подразумевали только титриметрию.

Б. Я. Каплан.

ОБЪЁМНЫХ ОТНОШЕ́НИЙ ЗАКО́Н, см. *Гей-Люссака законы.*

ОВИЦИ́ДЫ, см. *Инсектициды.*

ОГНЕЗАЩИ́ТА, снижение горючести материалов или повышение *огнестойкости* строит. конструкций. Обеспечивается: введением в состав защищаемых материалов *антипиренов* и наполнителей, хим. модификацией (в случае полимеров), нанесением огнезащитных покрытий (ОП).

В качестве наполнителей применяют дисперсные материалы с зернистыми (сажа, TiO_2, SiO_2, каолин) или пластинчатыми (тальк, слюда, графит) частицами, а также волокнистые, листовые (стеклоткань, стекломаты) и вспененные (полые стеклянные микросферы, перлит, керамзит) материалы. Такие минер. наполнители снижают содержание горючих компонентов в в-ве, влияют на процессы пиролиза, изменяют условия тепло- и массообмена между твердой и газовой фазами при горении. Эффективность наполнителей определяется их хим. природой и дисперсностью.

При О. методом хим. модификации получают полимерные материалы, к-рые при горении медленно выделяют газообразные в-ва, образуют карбонизир. остаток и дают низкий выход горючих продуктов пиролиза.

ОП наносят чаще всего на пов-сть древесины, древесностружечных и древесноволокнистых плит, пенопластов и стеклопластиков, а также строит. конструкций (для повышения их пределов огнестойкости). Эффективность ОП определяется их теплоизолирующей способностью, зависящей в осн. от толщины покрытия, к-рая обычно не превышает нек-рую величину, характеризующую его прочностные св-ва. Поэтому перспективны вспучивающиеся покрытия, толщина к-рых увеличивается в результате теплового воздействия при пожаре. Осн. компонентами таких покрытий являются: связующее, фосфорорг. антипирены (фосфаты мочевины и меламина, полифосфаты аммония и др.), наполнители и вспучивающиеся добавки – пенообразователи. Связующим чаще всего служат полимеры (аминоальдегидные полимеры, латексы на основе сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом, стиролом или акрилонитрилом, галогенированные синтетич. и натуральные каучуки, эпоксидные смолы и полиуретаны), склонные при повыш. т-рах к р-циям циклизации, конденсации, сшивания и образования нелетучих карбонизир. продуктов.

Наполнители в ОП обеспечивают повышение их теплостойкости и прочности, снижение горючести и ползучести. Наиб. эффективные наполнители – оксиды кремния и сурьмы, карбонаты, бромиды, сульфаты и фосфаты металлов, прир. неорг. в-ва (каолин, пемза, гипс, перлит). В качестве вспучивающихся добавок в ОП применяют $CaCO_3$, полисахариды, пентаэритрит и его гомологи, азотсодержащие соед. (дициандиамид, мочевину, гуанидин).

Об эффективности огнезащитных ср-в судят обычно по их горючести, об эффективности О. строит. конструкций – по разнице пределов их огнестойкости с ОП и без них.

Лит.: Кодолов В. И., Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, М., 1976; Воробьев В. А., Горючесть полимерных строительных материалов, М., 1978. *А. Я. Корольченко.*

ОГНЕСТО́ЙКОСТЬ, способность строит. конструкций ограничивать распространение огня, а также сохранять необходимые эксплуатац. качества при высоких т-рах в условиях пожара. Характеризуется пределами О. и распространения огня.

Пределы О. строит. конструкций определяются путем их огневых испытаний по стандартной методике и выражаются временем (ч или мин) действия на конструкцию т. наз. стандартного пожара (см. ниже) до достижения ею одного из след. предельных состояний:

1) потери несущей способности (обрушение или прогиб) при проектной схеме опирания и действии нормативной нагрузки – постоянной от собств. веса конструкции и временной, длительной, от веса, напр., стационарного оборудования (станков, аппаратов и машин, электродвигателей и др.);

2) повышения т-ры необогреваемой пов-сти в среднем более чем на 160 °С или в любой ее точке более чем на 190 °С в сравнении с начальной т-рой либо более 220 °С независимо от т-ры конструкции до испытаний;

3) образования в конструкции сквозных трещин или отверстий, через к-рые проникают продукты горения или пламя;

4) достижения при испытаниях ненагруженной конструкции критич. т-ры (т. е. т-ры, при к-рой происходят необратимые изменения физ.-мех. св-в) ее несущих элементов или частей, защищенных огнезащитными покрытиями и облицовками; характеризует потерю несущей способности.

Пределы распространения огня определяются размерами (см) их повреждений вследствие горения или обугливания вне зоны воздействия стандартного пожара. Эти пределы находятся посредством огневых испытаний конструкций по спец. методике.

Стандартный пожар воспроизводится в печах, футерованных огнеупорным кирпичом (объемная масса 1500–1600 кг/м^3), путем сжигания керосина с помощью спец. форсунок. При этом т-ра в печах контролируется термопарами, горячие спаи к-рых отстоят от пов-стей испытываемых конструкций на 100 мм. Работу форсунок регулируют так, чтобы их пламя не имело контакта с контрольными термопарами и пов-стью каждой конструкции. Т-ра в печи (°С) при испытаниях повышается в соответствии с зависимостью:

$$T - T_0 = 345 \lg(8\tau + 1),$$

где τ – время от начала испытания, мин; T – т-ра в печи за время τ; T_0 – начальная т-ра.

Предел О. конструкции по предельным состояниям 1, 2 и 4 м. б. определен расчетным путем, если известны схемы ее разрушения при действии огня, а также теплофиз., прочностные и деформац. характеристики строит. материалов этой конструкции при высоких т-рах.

В общем случае расчет предела О. по потере несущей способности, применяемый для любой конструкции, сводится к решению теплотехн. и статич. задач. Теплотехн. расчет заключается в определении т-ры по сечению конструкции при действии на нее огня. Однако решением данной задачи ограничиваются, если предел О. конструкции находят по предельному состоянию 2. Статич. задачу решают на основе выявленной при огневых испытаниях схемы разрушения конструкции и использования ур-ний ее равновесия и деформаций, а также данных об изменении прочностных и деформац. св-в материалов при высоких т-рах. Статич. расчет позволяет найти зависимости снижения несущей способности (прочности) или роста деформаций конструкций от времени огневого воздействия. По этим зависимостям предел О. определяется как время, по истечении к-рого несущая способность конструкции снижается до величины рабочей нагрузки или ее деформации достигают максимума (предельное состояние 1). В нек-рых случаях можно сразу вычислить критич. т-ру, вызывающую обрушение конструкции. Затем, решая обратную теплотехн. задачу, рассчитывают время прогрева конструкции до критич. т-ры; это время принимают за предел О.

По описанной методике определяют пределы О. простых изгибаемых элементов из железобетона и металлич. конструкций; критич. т-ру для них в зависимости от степени нагружения рассчитывают с учетом ползучести сталей при высоких т-рах. В случае сжатых металлич. конструкций принимают во внимание также их гибкость.

Данные о пределах О. и распространения огня используют при проектировании зданий и сооружений. Последние, согласно нормативным документам, разделены по степени О. на пять групп. Для них установлены требуемые пределы О. (минимальные) и распространения огня (максимальные) осн. строит. конструкций. В зависимости от их вида указанные пределы О. изменяются от 0,25 до 2,5 ч, пределы распространения огня – от 0 до 40 см. Повышение О. достигается методами *огнезащиты*. См. также *Пожарная опасность*.

Лит.: Огнестойкость зданий, 2 изд., М., 1970; Инструкция по расчету фактических пределов огнестойкости железобетонных строительных конструкций на основе применения ЭВМ, М., ВНИИПО, 1975; Пособие по определению пределов огнестойкости конструкций, пределов распространения огня по конструкциям и групп возгораемости материалов, М., 1985; Противопожарные нормы проектирования зданий и сооружений, М., 1986. *А. И. Яковлев.*

ОГНЕТУ́ШАЩИЕ ВЕЩЕСТВА́ И СОСТА́ВЫ, хим. соед. и их смеси, прекращающие горение. При этом они могут охлаждать зону р-ции до т-ры, при к-рой прекращается горение, изолировать зону р-ции от воздуха или горючих паров, разбавлять горючую среду (обычно воздух с целью снижения в нем содержания O_2) не поддерживающим горение в-вом, механически срывать пламя или ингибировать хим. р-ции, протекающие в процессе горения. Все огнетушащие в-ва (О. в.) и составы (О. с.) обладают комбинир. действием, но преобладает один из указанных механизмов.

Наиб. распространенное О. в. – вода – оказывает преим. охлаждающее действие. К ее недостаткам относят: высокие т-ра замерзания, электрич. проводимость, коррозионная активность и плотность (орг. в-ва в воде всплывают), недостаточная смачивающая способность по отношению к древесине, хлопку, торфу и мн. др. материалам. Для повышения огнетушащей способности воды в нее вводят разл. добавки (обычно в кол-ве 0,2–2%) – антифризы, минер. соли, ПАВ и т. д. Воду нельзя применять для тушения металлов, их гидридов и карбидов, многих металлоорг. соед. и др. в-в, бурно со взрывом реагирующих с ней, а также битумов и масел, горение к-рых усиливается в присут. воды (вследствие того, что они образуют тонкую пленку на ее пов-сти).

Самым распространенным О. с., прекращающим горение путем изоляции зоны р-ции, является воздушно-мех. пена. Ее получают с помощью пенообразующей аппаратуры мех. смешением воздуха с водным р-ром пенообразователей (ПО) – в-в, понижающих межфазное натяжение и обеспечивающих повышение устойчивости пенной системы. Различают ПО общего назначения, применяемые для получения пен и р-ров смачивателей (напр., ПО-1Д – р-р алкиларилсульфонатов Na), и ПО разл. целевого назначения (в частности, «сампо» – р-р вторичных алкилсульфатов Na). Оптим. интенсивность подачи пены на тушение (объем р-ра ПО, прошедшего через единицу площади в единицу времени) варьирует для разл. ПО от 0,04 до 0,08 л·м$^{-2}$·с$^{-1}$. Наилучшей огнетушащей способностью обладает ПО «форэтол», представляющий собой перфторированное ПАВ, способное образовывать на горящей пов-сти тонкую прочную пленку. Т. наз. химическая пена образуется внутри ручного пенного огнетушителя в результате р-ции между щелочным и кислотным р-рами, содержащими соотв. $NaHCO_3$ и H_2SO_4, при их смешении перед выходом из аппарата.

Для разбавления воздуха в системах объемного пожаротушения, т. е. создания в защищаемом помещении среды, не поддерживающей горения, используют следующие О. в. и О. с. (наз. газовыми составами): CO_2, N_2, Ar (обычно находящиеся в баллонах под давлением), дымовые газы, водяной пар, а также хладоны и составы на их основе. Нормативная огнетушащая концентрация CO_2 составляет ок. 0,7 кг·м$^{-3}$; его нельзя применять для тушения металлов и ряда др. в-в. В этих случаях используют N_2, а когда имеется опасность образования нитридов металлов, – аргон. Горение большинства в-в прекращается при снижении содержания O_2 до 12–15%, а в случае водорода, металлов, металлоорг. соед. и нек-рых др. в-в содержание O_2 должно быть уменьшено до 5% и ниже.

Наиб. перспективны О. в., способные ингибировать хим. процессы, протекающие при горении. Различают гомогенные (хладоны) и гетерогенные (нек-рые неорг. соли) ингибиторы. Хладоны используют в стационарных автоматич. установках объемного пожаротушения и в ручных огнетушителях; в связи с опасностью разрушения озонового слоя атмосферы применение нек-рых хладонов ограничено. Осн. св-ва наиб. распространенных в пожаротушении хладонов приведены в табл. 1.

К О. с., обладающим св-вами гетерог. ингибиторов, относятся порошки неорг. солей – $NaHCO_3$ (ПСБ-3), фосфатов аммония (ПФ, П-1А, Пирант А), KCl и NaCl (ПХ, ПГС). Для тушения натрия применяют порошки на основе специально обработанного графита, в частности состав РС,

Табл. 1.–ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОГНЕТУШАЩИЕ СВОЙСТВА ХЛАДОНОВ

Свойство	Хладоны		
	13B1 (CF_3Br)	114B2 ($C_2F_4Br_2$)	12B1 (CF_2ClBr)
Т. кип., °С	–57,8	47,5	–4,0
Т-ра замерзания, °С	–168,0	–110,5	–160,5
Огнетушащая концентрация, % по объему	5,0–6,0	2,0–2,5	6,5–7,5

способный при нагр. увеличивать свой объем в 70–100 раз. Для тушения пирофорных продуктов (алюминийорг. соед., гидриды нек-рых металлов и др.) используется порошок СИ-2, состоящий из силикагеля, пропитанного хладоном 114В2. Достоинства порошков – высокая огнетушащая способность (огнетушащая поверхностная концентрация 0,2–3,0 кг·м$^{-2}$), универсальность (напр., порошками ПХ и ПГС можно тушить любые пожары), возможность применения при низких т-рах и т. д.; кроме того, они не портят материалы.

Наиб. эффективны комбинированные О. с., действующие одновременно по механизмам ингибирования, охлаждения и разбавления. Для объемного тушения применяют азотно-хладоновые и углекислотно-хладоновые О. с., для поверхностного тушения – азотно-водо-хладоновые и хладоно-порошковые (табл. 2).

Табл. 2.–СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ ОГНЕТУШАЩИХ СОСТАВОВ

Компоненты (% по массе)	Огнетушащая концентрация	Уд. расход хладона
N_2 (98*) + хладоны 13B1 или 114B2 (2*)	0,278 кг·м$^{-3}$	0,031 кг·м$^{-3}$
CO_2 (85) + хладоны 13B1 или 114B2(15)	0,244 кг·м$^{-3}$	0,029 кг·м$^{-3}$
H_2O (35 ÷ 40) + хладон 114B_2 (45 ÷ 55) + N_2 (10 ÷ 15)	1,24 кг·м$^{-2}$	0,19 кг·м$^{-2}$
ПСБ-3 (50 – 65) + N_2 (15–20) + + хладон 114B2 (20 ÷ 35)	0,72 кг·м$^{-2}$	0,145 кг·м^{2}
Хладон 114B2	То же	0,250 кг·м$^{-3}$

* % по объему.

Лит.: Шрайбер Г. М., Порет П., Огнетушащие средства, пер. с нем., М., 1975; Баратов А. Н., Иванов Е. Н., *Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности*, 2 изд., М., 1979; Средства и способы пожаротушения, М., ВНИИПО, 1981; Баратов А. Н., Вогман Л. П., Огнетушащие порошковые составы, М., 1982; Пожаротушение. Сб. науч. работ, М., 1986.

А. Н. Баратов.

ОГНЕУПО́РНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ (огнеупоры), материалы на основе минер. сырья, отличающиеся способностью сохранять свои св-ва в условиях эксплуатации при высоких т-рах; служат в качестве конструкц. материалов и защитных покрытий. Сырье для О. м. – простые и сложные оксиды (напр., SiO_2, Al_2O_3, MgO, ZrO_2, $MgO \cdot SiO_2$), бескислородные соед. (напр., графит, нитриды, карбиды, бориды, силициды), а также оксинитриды, оксикарбиды, сиалоны.

Эксплуатац. св-ва О. м. определяются комплексом хим., физ.-хим. и мех. св-в. Основное св-во О. м. – огнеупорность, т. е. способность материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких т-р. Огнеупорность характеризуется т-рой, при к-рой стандартный образец из материала в форме трехгранной усеченной пирамиды высотой 30 мм и сторонами оснований 8 и 2 мм (конус Зейгера) размягчается и деформируется так, что его вершина касается основания. Определенная таким образом т-ра обычно выше максимально допустимой т-ры эксплуатации О. м. Различают собственно О. м. (огнеупорность 1580–1770 °С), высокоогнеупорные (1770–2000 °С) и материалы высшей огнеупорности (выше 2000 °С); состав и св-ва нек-рых огнеупоров см. в таблице.

Др. важные св-ва О. м. – пористость, термич. стойкость, теплопроводность, т-ра начала деформации под нагрузкой и

СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Огнеупоры	Содержание осн. компонентов, % по массе	Огнеупорность, °С
Собственно огнеупорные материалы		
Динасовые	$93 < SiO_2 < 96$	1710–1730
Кварцевые (безобжиговые)	$85 \leqslant SiO_2 \leqslant 93$	1670
Кварцевые (обожженные)	$SiO_2 \geqslant 98$	1730
Полукислые	$SiO_2 < 85$; $Al_2O_3 < 28$	1610–1710
Шамотные	$28 \leqslant Al_2O_3 \leqslant 45$	1610–1750
Высокоогнеупорные материалы		
Высокоглиноземистые	$40 \leqslant Al_2O_3 \leqslant 90$; $SiO_2 < 50$	1750–1850
Доломитовые	$10 < MgO \leqslant 50$; $45 \leqslant CaO \leqslant 85$	1800–1950
Форстеритовые	$50 \leqslant MgO \leqslant 65$; $25 < SiO_2 < 40$	1750
Материалы высшей огнеупорности		
Магнезитовые (периклазовые)	$MgO > 40$; $5 < Al_2O_3 < 55$	> 2000
Шпинельные	$25 \leqslant MgO \leqslant 40$; $55 < Al_2O_3 < 70$	> 2000
Бадделеитовые	$ZrO_2 > 90$	2000–2300
Цирконовые	$ZrO_2 > 50$; $SiO_2 > 25$	> 2000
Коксовые	$8 \leqslant C \leqslant 82$	> 2000
Графитовые	$C > 85$	2500
	$C > 98$	2600
Оксидные	Оксиды щел.-зем. металлов, элементов IIIa и IVa подгрупп	1800–3050*
На основе бескислородных соединений	$SiC > 70$	2000
	BN, Si_3N_4, AlN и др.	2000–3400*
Оксикарбиды, оксинитриды, оксикарбонитриды, сиалоны и др.	Si—Al—O—N; Si—C—O—N и др.	> 2000

* Близка к т-ре плавления.

хим. стойкость в разл. средах. По пористости (объемной доле пор в %) различают особоплотные О. м. (пористость менее 3%), высокоплотные (3–10%), уплотненные (16–20%), материалы повыш. пористости (20–30%), легковесные (45–75%) и ультралегковесные (75–90%). К последним обычно относят волокнистые О. м. Высокоогнеупорные О. м. и материалы высшей огнеупорности обладают, как правило, малой пористостью. Их микроструктура представляет собой контактирующие друг с другом крупные зерна, между к-рыми располагаются более мелкие зерна и бóльшая часть пор.

О. м. могут быть формованными – кирпичи, бруски, трубы, фасонные изделия и неформованными – порошки, обмазки, смеси для огнеупорных бетонов и др. Технология получения О. м. обычно включает приготовление порошка определенного гранулометрич. состава, обеспечивающего малое уменьшение объема (усадку) в процессе обработки, формование (для формованных материалов) и термич. обработку.

Формование О. м. проводят методами полусухого и горячего прессования, пластич. формования, литья (вибролитья) из текучих масс или расплава материала, а также распилом предварительно изготовленных блоков или горных пород. При изготовлении легковесных и ультралегковесных О. м. прибегают к введению газа, выгорающих добавок и др. способам. Неформованные О. м. обычно упрочняют введением минер. (напр., жидкое стекло) или орг. (орг. или элементоорг. полимеры) связующих.

По характеру термич. обработки различают безобжиговые и обожженные О. м. Т-ра термич. обработки безобжиговых материалов не превышает 600 °С; дальнейший обжиг совмещают с нагревом теплового агрегата, в к-ром используется данный материал. Для обожженных О. м. т-ра обжига превышает 600 °С и определяется достижением необходимых физ.-хим. св-в материала. Обжиг О. м. проводят в плазменных или электрич. печах периодич. или непрерывного действия – камерных, кольцевых, туннельных, шахтных и др.

Формованные О. м. применяют для изготовления огнеупорных кладок стен, сводов, подов и др. конструкций коксовых, мартеновских и доменных печей, печей для выплавки разл. сплавов, при футеровке ядерных реакторов, МГД-генераторов, авиационных и ракетных двигателей; неформованные – для заполнения швов при кладке формованных огнеупоров, нанесения защитных покрытий на металлы и огнеупоры. Огнеупорные массы из огнеупорного порошка, связываемого кам.-уг. смолой, р-римым стеклом или полимерным связующим, используют преим. для изготовления рабочего слоя подов и откосов сталеплавильных печей и футеровки конвертеров; огнеупорный бетон, состоящий из огнеупорного наполнителя, вяжущего и добавок (затвердевает при т-ре ниже 600 °С), – для изготовления монолитных конструкций, заменяющих кладку из формованных О. м. Разновидностью огнеупорных бетонов являются пластичные обмазки (*т. наз. торкрет-массы*), содержащие орг. или фосфатные вяжущие и послойно наносимые под давлением сжатого воздуха (торкретирование) на внутр. пов-сть тепловых агрегатов.

Лит.: Огнеупоры и огнеупорные изделия. Сборник, М., 1975; Стрелов К. К., Мамыкин П. С., Технология огнеупоров, 3 изд., М., 1978; Ротенберг Г. Б., Огнеупорные материалы, пер. с англ., М., 1980; Производство и применение плавленолитых огнеупоров, М., 1985; Стрелов К. К., Теоретические основы технологии огнеупорных материалов, М., 1985. *А. В. Беляков.*

ОДНОЭЛЕКТРО́ННЫЙ ПЕРЕНО́С, вид донорно-акцепторного взаимод., завершающегося перемещением одного электрона, к-рый покидает высшую занятую орбиталь донора и занимает низшую своб. орбиталь акцептора. Такой процесс осуществляется легко, если указанные орбитали соответствуют друг другу по симметрии (см. *Орбиталь*) и имеют подходящую разницу в уровнях энергии.

В общем случае энергии орбиталей, принимающих участие в О. п., пропорциональны сродству акцептора к электрону и потенциалу ионизации донора. Для О. п. необходимо, чтобы первая из этих величин была бы больше второй. Чем такая разница сильнее, тем О. п. идет легче. Присоединение электрона к молекуле обычно сопровождается выделением энергии, величина к-рой соответствует электронному сродству (напр., для ароматич. углеводородов кол-во выделяющейся энергии может составлять от 10 до 100 кДж/моль). Отдача молекулой электрона обычно связана с поглощением энергии, необходимое кол-во к-рой определяется потенциалом ионизации (напр., потенциалы ионизации ароматич. углеводородов варьируют от 700 до 1000 кДж/моль).

О. п. называют внешнесферным, если окислит.-восстановит. взаимод. между донором и акцептором происходит непосредственно, напр.:

$$[^{57}Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [^{57}Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$ArH + NO^+PF_6^- \rightarrow ArH^{+\cdot}PF_6^- + NO^{\cdot}$$

О. п. называют внутрисферным, если ему предшествует образование биядерного комплекса с «мостиком» между донором и акцептором, напр.:

$$IrCl_6^{2-} + Cr(H_2O)_5^{2+} \rightleftarrows [Cl_5Ir{-}Cl{-}Cr(H_2O)_5] \rightarrow$$

$$\rightarrow IrCl_6^{3-} + Cr(H_2O)_5^{3+}$$

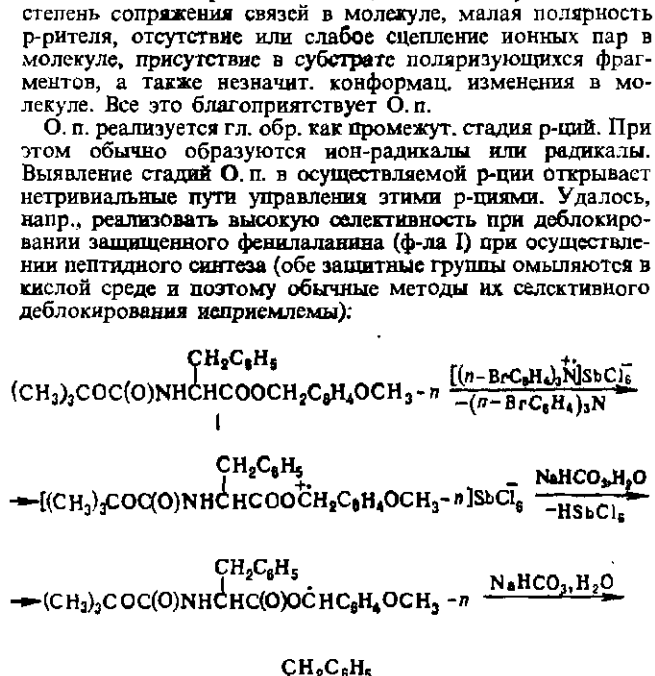
$$ArH + NO_2^+PF_6^- \rightarrow [ArN-NO_2]^+PF_6^- \rightarrow ArH^{+\cdot}PF_6^- + NO_2^{\cdot}$$

В качестве мостика в приведенных примерах участвуют атом Cl и хим. связь.

В случае внешнесферного механизма О. п. соблюдается параболич. зависимость между энергией активации и логарифмом константы скорости р-ции (т. наз. зависимость Маркуса). Неподчинение такой зависимости соответствует внутрисферному О. п.

В р-циях с О. п., к-рые осуществляют в р-ре, важную роль играют сольватац. эффекты. Так, разница в поведении NO^+ и NO_2^+ в приведенных выше р-циях обусловлена существ. различием значений энергий сольватации (297 и 586 кДж/моль для NO^+ и NO_2^+ соотв.). Сольватац. эффекты компенсируют затраты энергии, к-рые расходуются на изменение длины связей и величин валентных углов в реагирующих частицах, на конформац. переходы и др., что необходимо для достижения переходного состояния. Обычно снижению энергии сольватации способствуют высокая степень сопряжения связей в молекуле, малая полярность р-рителя, отсутствие или слабое сцепление ионных пар в молекуле, присутствие в субстрате поляризующихся фрагментов, а также незначит. конформац. изменения в молекуле. Все это благоприятствует О. п.

О. п. реализуется гл. обр. как промежут. стадия р-ций. При этом обычно образуются ион-радикалы или радикалы. Выявление стадий О. п. в осуществляемой р-ции открывает нетривиальные пути управления этими р-циями. Удалось, напр., реализовать высокую селективность при деблокировании защищенного фенилаланина (ф-ла I) при осуществлении пептидного синтеза (обе защитные группы омыляются в кислой среде и поэтому обычные методы их селективного деблокирования неприемлемы):



На практике склонность разл. в-в к О. п. оценивают по разности их окислит.-восстановит. потенциалов, напр. потенциалов полуволн $E_{1/2}$ обратимого одноэлектронного восстановления. О. п. осуществляется в тех случаях, когда $E_{1/2}$ акцептора более отрицателен, чем $E_{1/2}$ донора. О. п. может происходить и при неблагоприятной разнице потенциалов в случаях реализации квантового туннелирования (см. *Туннельный эффект*) или когда в качестве переносчика электрона используют т. наз. медиатор – постороннее в-во, способное легко окислять донор и затем восстанавливать акцептор. Так, в присут. хинонов (Q) резко облегчается О. п. от n-$(CH_3)_2NC_6H_4N(CH_3)_2$ к CCl_4. Добавление $Zn(ClO_4)_2$ в реакц. среду существенно повышает скорость О. п. от амина (донора) к Q. В этом случае каталитич. эффект обусловлен координацией $Q^{-\cdot}$ с Zn^{2+}, что способствует сдвигу равновесия О. п. и накоплению катион-радикала донора во времени. Сдвиг равновесия наблюдается и тогда, когда в результате О. п. реагирующие молекулы претерпевают необратимые хим. или стереохим. изменения.

Для орг. соед. способность вступать в р-ции О. п. зависит также от изотопного состава их молекул. Напр., дейтерир. соед. имеет более высокий потенциал ионизации и более низкое сродство к электрону; на этом основании удается проводить изотопное разделение. Так, используя различия в св-вах нейтральных молекул и их анион-радикалов, выделяют $C_6H_5NO_2$, обогащенный ^{15}N. За 16 циклов одноэлектронного восстановления-окисления из $C_6H_5NO_2$ с естеств. содержанием ^{15}N (0,37%) получают практически чистый $C_6H_5{}^{15}NO_2$ (99%).

Неконтролируемый О. п. считают причиной миогочисл. процессов, вызывающих разл. нарушения в клетках живых организмов. Напр., при попадании нитросоед. в организм могут образовываться анион-радикалы в результате О. п. от флавопротеидов (см. *Коферменты*). Эти продукты О. п. далее выступают в качестве доноров по отношению к O_2, к-рый превращ. в супероксид-ион $O_2^{-\cdot}$. Последний под влиянием фермента *супероксиддисмутазы* в присут. солей железа превращ. сначала в H_2O_2, а затем радикалы $^{\cdot}OH$, к-рые

взаимод. с биомолекулами, вызывая мутации, давая начало злокачеств. перерождению клеток, нарушая ф-ции липидов и белков. Ферменты, участвующие в переносе электронов, напр. флавопротеиды, ферредоксин (переносит электроны от возбужденного светом хлорофилла), могут также и напрямую осуществлять О. п. к акцептору. Так, необратимое повреждение печени под действием CCl_4 обусловлено распадом $CCl_4^{-\cdot}$, к-рый образуется в организме, на Cl^- и $^{\cdot}CCl_3$. Последний захватывается печеночной тканью как сам по ссбе, так и в виде аддукта с кислородом $Cl_3CO_2^{\cdot}$; оба радикала чрезвычайно токсичны.

Для обнаружения в механизме р-ции О. п. используют радиоспектроскопич. методы (ЭПР, хим. поляризацию ядер), оптич. методы с быстрой регистрацией (напр., пикосекундную лазерную спектроскопию). Косвенным подтверждением О. п. служат изменение спектральных характеристик р-ра, в частности появление полосы переноса заряда (см. *Молекулярные комплексы*), и хемилюминесценция. Для идентификации р-ций, включающих О. п., используют также их ингибирование при введении посторонних радикалов, доноров или акцепторов электрона, либо инициирование полимеризации добавленного в реакц. среду мономера (напр., акрилонитрила). Большинство этих методов основано на фиксации *ион-радикалов*, к-рые образуются при О. п. в клетке р-рителя (см. *Клетки эффект*) и затем выходят в объем р-ра. Известны р-ции О. п., идущие «неявно», без выхода ион-радикалов из клетки р-рителя. Такие процессы распознают с помощью косвенных методов, характерных для химии *радикалов свободных*.

Лит.: Тодрес З. В., Ион-радикалы в органическом синтезе, М., 1986; Cannon R. D., Electron transfer reactions, L.–Boston, 1980; Eberson L., Electron transfer reactions in organic chemistry, B., 1987; Prousek J., Reakce iniciované přenosem electronu, Praha, 1988; Photoinduced electron transfer, v. V. A–D, Amst., 1989.

З. В. Тодрес.

ОДОРА́НТЫ (от лат. odor – запах), хим. в-ва, добавляемые: 1) в горючие углеводородные газы или воздух для одоризации – придания им характерного, предупреждающего запаха; 2) как *душистые вещества* в хим. препараты бытового назначения (см. *Дезодоранты*).

Осн. требования к О.: отсутствие токсич. св-в и способности конденсироваться при транспортировании и хранении газов; хим. инертность к составляющим газов или бытовых препаратов, а также к металлам, из к-рых изготовлены газовые сети, оборудование для одоризации, приборы.

Прир. и сжиженные углеводородные газы, используемые для коммунально-бытовых нужд, не обладают запахом. Поэтому введение в них О. позволяет обнаруживать утечки в газовых коммуникациях и аппаратах, а также присутствие газов в производств. и жилых помещениях задолго до момента образования их взрывоопасных или токсич. концентраций и тем самым повышает безопасность применения газов.

О. служат, как правило, серосодержащие соед.: тиолы (меркаптаны) – метан- и этантиолы, пенталарм (смесь этан- и пентантиолов) и др.; сульфиды – каптан (N-трихлорметилтио-1,2,3,6-тетрагидрофталимид), диметил- и диэтилсульфиды, диметилдисульфид, тетрагидротиофен и т. д. Более интенсивным и устойчивым запахом по сравнению с отдельными составляющими обладают смеси из неск. О.

В СССР для одоризации газов обычно используют этилмеркаптан; нормы: 16 мг на 1 м³ прир. газа; 60 г на 1 т жидкого продукта (при содержании в сжиженном газе пропана до 60%, бутана и др. более 40%), 90 г на 1 т (пропана св. 60%, бутана и др. до 40%). Степень одоризации контролируют хим., физ.-хим. и органолептич. методами.

Одоризацию воздуха осуществляют при испытаниях емкостей и трубопроводов на плотность, а также при его кондиционировании, напр.: для придания запаха свежести путем озонирования (0,01–0,05 частей O_3 на 1 млн. частей воздуха) или запаха хвои введением соответствующего экстракта.

Лит.: Эстрин Р. Я., Техника безопасности в газовом хозяйстве, 2 изд., М., 1972. См. также лит. при статьях *Дезодоранты*, *Душистые вещества*.

А. М. Юдин.

ОЖЕ́-СПЕКТРОСКОПИ́Я электронная (ЭОС), раздел спектроскопии, изучающий энергетич. спектры оже-электронов, к-рые возникают при облучении исследуемого в-ва электронным пучком. ЭОС широко используется для определения элементного состава газов и пов-сти твердых тел, для изучения электронного строения и хим. состояния атомов в пробе.

Оже-эффект заключается в следующем. Под действием ионизирующего излучения на одном из внутр. электронных уровней (напр., *K*-уровне) атома образуется вакансия, на к-рую переходит электрон с более высокого уровня (напр., L_3-подуровня). Возникший при переходе электрона избыток энергии может привести к испусканию рентгеновского фотона (излучат. переход) или к выбрасыванию еще одного электрона, напр. с подуровня L_1 (безызлучат. переход). Этот электрон называют оже-электроном, а его кинетич. энергия E определяется ур-нием: $E = E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$, где E_K, E_{L_1} и E_{L_3} – энергии связи электронов на уровнях K, L_1 и L_3 соотв. (с учетом влияния ионизации атома). Рассмотренный оже-переход обозначается KL_1L_3. Существуют и др. переходы, напр. типа *LMM*, *MNN*, *KLM*. Оже-эффект наблюдается у всех элементов периодич. системы, начиная с Li, причем его вероятность для легких элементов достигает 0,99 и убывает с увеличением порядкового номера. В твердом теле наряду с переходами между внутр. уровнями атома наблюдаются переходы (типа *LMV*, *LVV* и т. д.) с участием электронов валентной зоны.

Спектры оже-электронов регистрируют с помощью оже-спектрометров, к-рые состоят из источника ионизирующего излучения, камеры для размещения исследуемых образцов, энергоанализатора и детектора электронов. В качестве ионизирующего излучения используют электронные пучки с энергией от 3 до 10 кэВ, а в приборах с пространств. разрешением менее 0,1 мкм – с энергией выше 10 кэВ. Для измерения кинетич. энергии электронов применяют дисперсионные электростатич. энергоанализаторы (с цилиндрич. или полусферич. электродами), к-рые обеспечивают высокое энергетич. разрешение $(\Delta E/E)\cdot 100 \approx 0{,}05\%$. Для детектирования электронов служат электронные умножители (в частности, каналтроны), имеющие высокую эффективность счета низкоэнергетич. электронов при малом уровне фона. Оже-спектрометры дают возможность получать энергетич. спектры в виде зависимостей $N(E)-E$ и $[dN(E)/dE]-E$ (рис. 1), где $N(E)$ – выход (или интенсивность тока) оже-

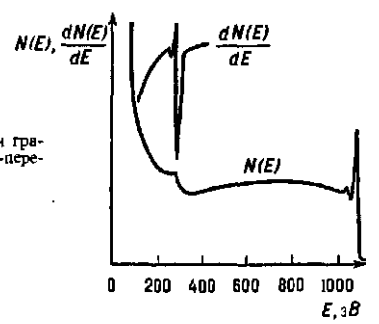


Рис. 1. Оже-спектры поверхности графита, содержащие линии *KLL*-переходов атомов углерода.

электронов, равный числу оже-электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени.

По спектрам оже-электронов можно проводить качеств. и количеств. элементный анализ пробы. Для этого пользуются спектрами в координатах $[dN(E)/dE]-E$, к-рые обеспечивают более высокую чувствительность и точность анализа. Элемент, присутствующий в пробе, идентифицируют по значению кинетич. энергии E оже-электронов, поскольку эта величина зависит только от энергии связи электронов на электронных уровнях, и, следовательно, определяется природой атомов. Кроме того, форма оже-пиков в спектре чувствительна к хим. состоянию атомов, что наиб. четко

проявляется в случае переходов с участием электронов валентной зоны (рис. 2).

Концентрацию элемента в пробе можно оценить по интенсивности его пика в оже-спектре. Для этого обычно применяют метод внеш. стандарта (эталона) или безэталонный метод. В первом случае интенсивность I_i пика i-го элемента в оже-спектре пробы сравнивают с интенсивностью I_i соответствующего пика в оже-спектре стандартного образца или с интенсивностью I^{∞}_{Ag} пика оже-спектра чистого серебра. Концентрацию C_i i-го элемента рассчитывают по ф-лам: $C_i = I_i/I_i^{\infty}$ или $C_i = I_i/\alpha_{i,Ag}I^{\infty}_{Ag}$ соотв., где $\alpha_{i,Ag}$ – фактор элементной чувствительности; $\alpha_{i,Ag} = I_i^{\infty}/I^{\infty}_{Ag}$. В безэталонном методе расчет ведут по ф-ле: $C_i = I_i/\alpha_{i,Ag}\sum_j(I_j/\alpha_{j,Ag})$, где I_j – интенсивность пика j-го элемента в оже-спектре пробы ($j \neq i$). Погрешность анализа рассмотренными методами составляет 10–15%, а чувствительность при определении разл. элементов варьирует от 0,01 до 1 ат. %.

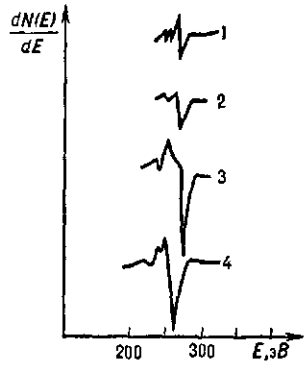


Рис. 2. Линии *KVV*-переходов атомов углерода в оже-спектрах Mo_2C (1), SiC (2), графита (3) и алмаза (4).

Толщина анализируемого слоя пов-сти твердого тела определяется глубиной выхода оже-электронов, к-рая зависит от их энергии и, напр., для разных металлов составляет 0,5–2,0 нм. В связи с малой глубиной выхода оже-электронов, загрязнение исследуемой пов-сти адсорбир. атомами вносит существ. погрешность в результаты анализа. Поэтому в спектрометрах создают глубокий вакуум (10^{-6}–10^{-8} Па). Кроме того, оже-спектрометры снабжают ионными пушками (источниками ионов инертных газов), к-рые используют для очистки исследуемой пов-сти и проведения послойного анализа. Оже-спектрометры для анализа газов имеют вакуумную систему, к-рая обеспечивает одновременно относительно высокое давление (1–10 Па) исследуемого газа в камере образцов и низкое давление ($\sim 10^{-6}$ Па) в измерит. камере.

Оже-эффект открыл П. Оже в 1923; для аналит. целей впервые его использовал Дж. Ландер в 1953.

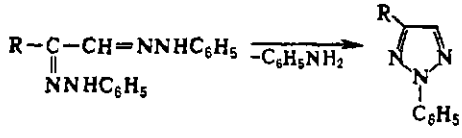
Лит.: Карлсон Т., Фотоэлектронная и оже-спектроскопия, пер. с англ., Л., 1981; *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел*, пер. с англ., под ред. В. И. Раховского, М., 1981.

В. С. Сергеев.

ОЗАЗО́НЫ, соед. общей ф-лы R″NHN=CRCR′=NNHR″, где R, R′, R″ – орг. радикалы или H (для R и R′), бистидразоны α-дикарбонильных соединений.

О.– желтые или оранжевые кристаллы, обычно плавятся с разложением; плохо раств. в воде и этаноле; О. лактозы, мальтозы и нек-рых олигосахаридов раств. в горячей воде.

Гидролиз О. приводит к соответствующим α-дикарбонильным соединениям. При нагр. с $CuSO_4$ образуются замещенные триазолы, напр.:



Получают О. нагреванием α-дикарбонильных соед. с избытком замещенного гидразина. О. образуются также из α-гидроксикарбонильных соед. (α-гидроксиальдегидов, α-гидроксикетонов, альдоз, кетоз и восстанавливающих олигосахаридов), р-ция идет через стадию образования гидразона, напр.:

$$RCOCH(OH)R' \xrightarrow[-H_2O]{NH_2NHR''} R''NHN{=}C(R)CH(OH)R' \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-NH_3,\,-R''NH_2,\,-H_2O]{2NH_2NHR''} R''NHN{=}C(R)C(R'){=}NNHR''$$

После образования О. атом углерода гидроксигруппы исходного α-гидроксикарбонильного соед. перестает быть хиральным, поэтому разные моносахариды, имеющие одинаковое строение в части молекулы, не вовлекаемой в р-цию (напр., D-манноза, D-глюкоза, D-фруктоза), дают один и тот же О.

Образование О. используют для идентификации углеводов. Для каждого углевода характерна определенная скорость образования О., напр.: О. фруктозы выделяется из р-ра за 2 мин, О. глюкозы – за 4–5 мин, О. ксилозы – за 7 мин и т. д.

Впервые О. синтезированы Э. Фишером в 1887.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], «Докл. АН СССР», 1959, т. 128, № 3, с. 564–66; Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., 2 изд., Л., 1962; Органикум, т. 2, М., 1979, с. 61–62; Henseke G., Zuckerchemie, B., 1966.

Л. Г. Менчиков.

ОЗОКЕРИ́Т, см. *Воски*.

ОЗО́Н (от греч. ózō – пахнущий) O_3, аллотропная форма кислорода. Газ синего цвета, в жидком состоянии темно-синий, в твердом – сине-фиолетовый. Молекула O_3 симметричная ангулярная (уголковая); длина связи O—O 0,12717 нм, угол OOO 116,78°, μ $1,78 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Т. пл. 80,6 К, т. кип. 161,2 К; плотн. газа при 273,2 К 2,141 г/л, при 298,2 К 1,962 г/л; плотн. жидкого при 90,2 К 1,571 г/см^3, при 123,2 К 1,473 г/см^3, при 153,2 К 1,376 г/см^3; плотн. кристаллов при 77,4 К 1,728 г/см^3; при 90,2 К η $1,57 \cdot 10^{-3}$ Па·с, γ $3,84 \cdot 10^{-2}$ Н/м; температурная зависимость давления пара над жидкостью $\lg p$(мм рт. ст.) = 8,25313 – 814,941587/T – 0,0019669437T; C_p^0 39,374 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 2,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 15,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ 141,8 кДж/моль; S^0_{298} 238,896 Дж/(моль·К). В газе О. диамагнитен, в жидком состоянии слабо парамагнитен, магн. восприимчивость $+1,8 \cdot 10^{-6}$. В УФ спектре О. имеет широкую сильную полосу поглощения в интервале 200–300 нм с максимумом при λ 255 нм (полоса Гартли).

Р-римость О. в воде (0,21 объема в 1 объеме р-ра при 298 К) почти в 7 раз выше р-римости O_2. В кислой среде р-римость О. падает, в щелочной – возрастает. Гораздо выше р-римость О. в хлорир. углеводородах и хладонах:

Показатель	CCl_4	$CHCl_3$	$C_2Cl_3F_3$	CCl_3F	$CClF_3$
Т-ра, К	298	298	298	250 179	163
Р-римость*	1,96	2,12	2,60	6,04 87	1381

* Отношение мол. концентраций O_3 в р-ре и газе над р-ром.

Неограниченная взаимная р-римость в жидкой системе O_2–O_3 имеет место выше 93,2 К, в системе F_2–O_3 – выше 79,3 К, в системе CF_4–O_3 – выше 103 К, ниже этих т-р р-ры расслаиваются.

О. термически неустойчив в газе и в р-рах. В водном р-ре распад О. медленно идет при комнатной т-ре и заметно ускоряется с ростом pH. В газе более устойчив; медленный распад идет ок. 70 °С, быстрый – выше 100 °С. Распад О. ускоряют примеси NO, Cl_2 и др. газов, а также гетерог. катализаторы – металлы и их оксиды (Pt, Ag, Cu, Mn, Ni, Co и др.).

В р-циях с большинством в-в О. – сильный окислитель, что обусловлено низкой энергией отрыва атома O от молекулы O_3 (107 кДж/моль) и высоким сродством молекулы О. к электрону (2,26 эВ). В водном р-ре О. окисляет Fe(II) до Fe(III), Ce(III) до Ce(IV), Mn(II) до MnO_4^-, соед. Os и Ru до

OsO_4 и RuO_4, I_2 до HIO_3 и т. п. В газовой фазе О. окисляет Cl_2 до Cl_2O_7 (фотохимически), SO_2 до SO_3, NO_2 до N_2O_5. Р-ция с конц. водной щелочью идет через последоват. образование в р-ре O_3^-, O_2^-, HO_2^- и O_2. При взаимод. с кристаллич. гидроксидами и супероксидами щелочных металлов образуются озониды MO_3. О. окисляет мн. орг. в-ва – олефины, ароматич. сосд. и насыщ. углеводороды, спирты и др., при этом в качестве промежут. в-в образуются продукты присоединения О., также наз. озонидами (см. *Озонирование*).

Общая масса О. в атмосфере Земли $4 \cdot 10^9$ т, т. е. $0{,}64 \cdot 10^{-6}$ от массы всей атмосферы, средняя стационарная концентрация 1 мг/м³. У пов-сти Земли фоновая концентрация О. в течение суток проходит через максимум в интервале 10–18 ч и минимум ночью; летом и весной концентрация в 3,5 раза выше, чем зимой и осенью; над полярными областями Земли концентрация выше, чем над экваториальной, в атмосфере городов выше, чем в сельской местности. С удалением от пов-сти Земли концентрация растет и достигает максимума на высоте 20–25 км. Концентрация О. на высоте 20–30 км каждые 11 лет проходит через максимум, вызванный циклом солнечной активности.

О. обеспечивает сохранение жизни на Земле, т. к. озоновый слой задерживает наиб. губительную для живых организмов и растений часть УФ радиации Солнца с длиной волны менее 300 нм, наряду с CO_2 поглощает ИК излучение Земли, препятствуя ее охлаждению. Содержание и перемещение О. в атмосфере влияет на метеорологич. обстановку. Образование О. в атмосфере происходит в результате р-ций: $O_2 \xrightarrow{h\nu} O + O$, $O + O_2 \rightarrow O_3$. Распад атмосферного О. происходит фотохимически, а также в результате его р-ций с радикалами $HO^{\cdot}$ и $HO_2^{\cdot}$, оксидами азота, хлором и его соединениями. Массовый выброс в атмосферу оксидов азота в результате развития реактивной авиации и применения удобрений, а также использование хлорсодержащих хладонов (фрсонов), может привести к убыли О. в атмосфере. Мощные вулканич. извержения, сопровождаемые выбросом аэрозоля в стратосферу, также приводят к понижению содержания О. в средних широтах на 4–8%. По оценкам ядерная война с тротиловым эквивалентом 5000 Мт приведет к 50%-ному разрушению озонового слоя, на его восстановление потребуется 5–8 лет.

О. образуется во всех процессах, сопровождаемых появлением атомарного кислорода,– при УФ облучении воздуха, в электроразрядах, при распаде пероксидов, окислении фосфора и т. п. В лабораториях и пром-сти О. получают действием тихого электрич. разряда на O_2 в озонаторах. Осн. типы пром. озонаторов – трубчатые и плоские; в качестве диэлектрика применяют стекло или керамику, материал электродов – Al или Cu. Мощность озонатора пропорциональна частоте тока. Присутствие влаги в O_2 сильно снижает выход О., поэтому исходный газ осушают до точки росы (от −40 до −60 °С), а озонатор охлаждают. Содержание О. на выходе из озонатора при использовании в качестве исходного O_2 5–8%, воздуха – 1–1,5%, расход энергии соотв. 8–18 и 10–30 кВт·ч/кг O_3. О. более высокой концентрации (до 50%) м. б. получен электролизом конц. р-ров $HClO_4$, H_3PO_4 или H_2SO_4 на охлаждаемом аноде из Pt или PbO_2. Др. способ получения высококонцентрированного О.– растворение его в хладонах при низкой т-ре, O_2 в хладонах практически не растворяется. Наиб. удобны хладоны 22 и 12, р-римость О. в них при 163 К достигает 50%; при нагр. такого р-ра О. испаряется первым. Р-ры О. в фреонах не взрывчаты и могут длительно храниться при т-ре ниже 223 К.

Для определения содержания О. используют фотометрич. (в УФ области), иодометрич., люминесцентный методы и ряд способов, основанных на измерении физ. св-в О.,– ε, энтальпии разложения и т. п.

О. ядовит для людей, животных и растений; ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³, в атм. воздухе 0,16 мг/м³; $ЛД_{50}$ 0,046 мг/л (мыши, 2 ч), 3 мг/л (мыши, 5 мин). Малые концентрации О. в воздухе создают ощущение свежести, вдыхание воздуха с концентрацией О. 0,002–0,02 мг/л вызывает раздражение дыхат. путей, кашель, рвоту, головокружение, усталость. В присут. оксидов азота токсичность О. увеличивается в 20 раз.

О. взрывоопасен во всех агрегатных состояниях, примеси повышают его чувствительность. Ниж. КПВ для озоновоздушной смеси 9%, при более высоком содержании О. смеси взрываются под влиянием внеш. импульса, причем скорость детонации растет от 880 м/с при концентрации 9,2 мол. % О. до 1730 м/с при 77 мол. %.

Осн. часть производимого О. используют для обеззараживания питьевой воды, что более эффективно, чем хлорирование. О. используют также для обезвреживания сточных вод хим. предприятий, особенно в случае фенольных и цианидных загрязнений. О. применяют для получения камфоры, ванилина, монокарбоновых и дикарбоновых к-т (адипиновой, азелаиновой и др.) путем окисления углеводородов и др. малоценного сырья, для отбеливания тканей, минер. масел и др., в орг. химии – для определения места двойной связи в молекуле.

О. открыл и назвал Х. Шёнбейн в 1840, на появление специфич. запаха при электроразряде в воздухе обратил внимание М. ван Марум в 1785.

Лит.: Разумовский С. Д., Заиков Г. Е., Озон и его реакции с органическими соединениями, М., 1974; Атмосферный озон и изменения глобального климата, Л., 1982.

В. Я. Росоловский.

ОЗОНИ́ДЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, ярко-красные твердые сосд. общей ф-лы $M(O_3)_n$, где n заряд катиона М. Ион O_3^- имеет симметричную треугольную конфигурацию; в молекуле RbO_3 длина связи О—О 0,134 нм, угол ООО 114°, в молекуле $[(CH_3)_4N]O_3$ длина связи О—О 0,1286 нм, угол ООО 119,5°. Все озониды (О.) парамагнитны, термически малостабильны. Стабильность наиб. устойчивых О. убывает в ряду $[(CH_3)_3N]O_3 > CsO_3 > RbO_3 > KO_3$ (см. табл.). О. щел.-зем. металлов распадаются в интервале от −30 до 0 °С. О. лития, известный только в виде аммиаката $[Li(NH_3)_4]O_3$, неустойчив уже при −78 °С; NH_4O_3 устойчив ниже −126 °С. О. магния, серебра и др. металлов идентифицированы методом матричной изоляции в твердом Ar или N_2. Первичные продукты распада О.– супероксиды, р-ция $MO_3 \rightarrow MO_2 + {}^1/_2\,O_2$ экзотермична.

О. гигроскопичны и бурно реагируют с водой с образованием O_2 и щелочного р-ра H_2O_2; при этом промежуточно образуются своб. радикалы $OH^{\cdot}$ в высокой концентрации. С парами воды р-ция идет медленнее – при 50%-ной влажности и 24 °С KO_3 полностью гидролизуется за 30 ч. В присут. водяных паров KO_3 количественно реагирует с CO_2, образуя K_2CO_3 и выделяя кислород. О.– активные окислители; взаимод. с большинством орг. р-рителей. В инертных и неполярных средах, напр. хладонах, О. не раств.; хорошо раств. в жидком NH_3, на чем основан метод их выделения и очистки.

Получают О. действием O_3 на гидроксиды или супероксиды металлов в среде хладона или в кипящем слое. Тонкий слой О., образовавшийся на пов-сти кристаллов

СВОЙСТВА ОЗОНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Показатель	NaO_3	KO_3	RbO_3	CsO_3
Сингония	Тетрагон.	Тетрагон.	Моноклинная	Моноклинная*
Пространств. группа	*I4/mmm*	*I4/mcm*	*P21/c*	*P21/c*
Рентгеновская плотн., г/см³	–	2,16	3,08	3,65
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−193	−261	−264	−271
Т. разл., °С	−10	60	70	80
Энтальпия р-ции $MO_3 \rightarrow MO_2 + {}^1/_2O_2$, кДж/моль	−67	−22	−15	−15
Р-римость в жидком NH_3, г в 100 г	–	14,8 (−35 °С)	4,3 (−82 °С)	

* Устойчива ниже 8 °С, выше 8 °С – кубическая.

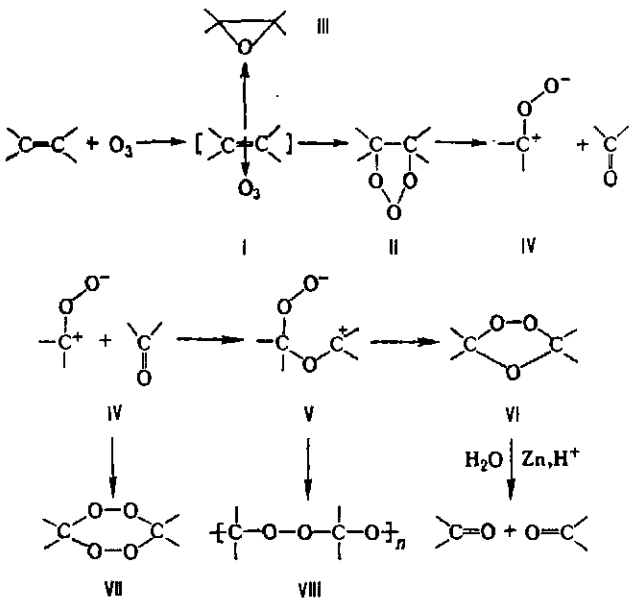
исходного в-ва, экстрагируют жидким NH_3, после чего р-ритель упаривают. О. щелочных металлов могли бы быть эффективными ср-вами регенерации O_2 и высокоемкими кислородоносителями, но из-за низкой их термич. стабильности и трудной доступности практич. применения не нашли.

Лит.: Токарева С. А., «Успехи химии», 1971, т. 40, в. 2, с. 295–311.

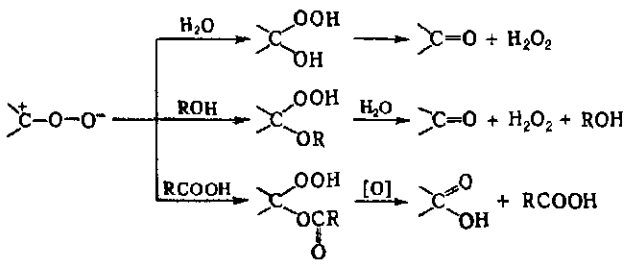
В. Я. Росоловский.

ОЗОНИ́ДЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, см. *Озонирование.*

ОЗОНИ́РОВАНИЕ. 1) Взаимод. орг. соед. с озоном. Наиб. изучено О. олефинов по двойной связи. В р-рах это быстрая бимол. р-ция (константа скорости 10^5 л/моль·с). В первом акте р-ции образуется π-комплекс олефина с озоном (ф-ла I; относительно стабилен при т-ре ниже −140 °С), к-рый затем превращ. в первичный озонид (молозонид) 1,2,3-триоксолан (ф-ла II). Др. возможное направление р-ции – образование эпоксидных соед. III. Первичный озонид нестабилен и распадается с образованием карбонильного соед. и карбонилоксида (IV). В результате взаимод. карбонилоксида с карбонильным сосд. образуется биполярный ион (V), к-рый затем превращ. во вторичный озонид 1,2,4-триоксолан (VI). Последний при восстановлении распадается с образованием смеси двух карбонильных соединений. Ион IV может димеризоваться в пероксид VII, а ион V полимеризоваться в озонид VIII.

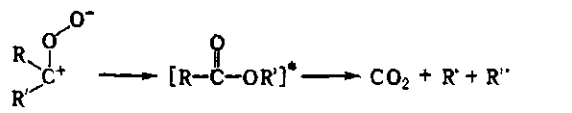


С водой, спиртами и к-тами карбонилоксид образует гидрокси-, алкокси- и ацилоксигидропероксиды, разложение к-рых приводит к альдегидам, кетонам или карбоновым к-там:

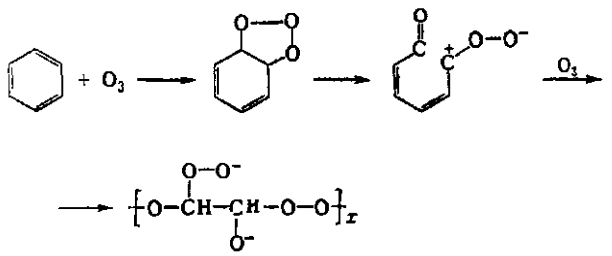


Последнюю р-цию применяют для пром. получения азелаиновой и пеларгоновой к-т из олеиновой или линолевой.

В газовой фазе О. протекает на порядок медленнее, чем в р-ре, и описывается более сложными закономерностями; при этом происходит, напр., разложение карбонилоксида до CO_2 и орг. радикалов через возбужденное состояние, образующееся при изомеризации:

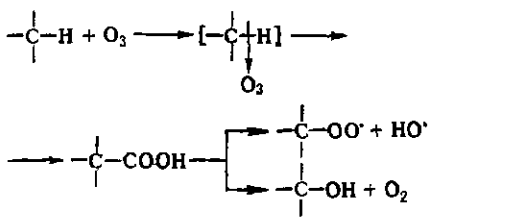


О. ароматич. соед. протекает по типу О. олефинов с образованием полимерных озонидов, напр.:



Присоединение O_3 нарушает ароматич. сопряжение в ядре и требует затрат энергии, поэтому скорости О. гомологов коррелируют с энергией сопряжения.

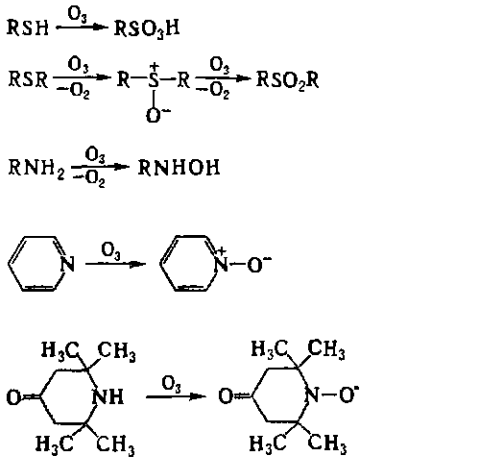
О. насыщ. углеводородов протекает, по-видимому, по механизму внедрения:



Возможность генерирования радикалов обусловила использование О. для инициирования цепных процессов, конечные продукты к-рых – спирты, кетоны, к-ты.

О. элементоорг. соед. обычно сопровождается разрывом связи углерод – элемент, напр.: $Pb(C_2H_5)_4 + 2O_3 \rightarrow PbO_2 + 4CH_3CHO$; $SiR_4 + O_3 \rightarrow R_3SiOOH \rightarrow SiO_2$. Промежуточно иногда образуются пероксиды и гидропероксиды.

О. серо- и азотсодержащих орг. соед. протекает, напр., по р-циям:



О. используют в орг. химии для обработки диеновых каучуков и их сополимеров с целью получения бифункцион. олигомеров. Разложение орг. соед. под действием озона (озонолиз) применяют для получения кислородсодержащих соед. заданной структуры (альдегидов, спиртов, к-т) и уста-

новления положения двойных связей C=C в скелете сложных орг. и высокомол. сосд. (стероидов, сополимеров бутадиена, изопрена и др.).

2) Технол. процесс обработки озоном воды, воздуха и др. в-в. Оказывает сильное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и привкус, возвращает водс естеств. цвет, уменьшает коррозионную активность воды. Озонированная вода не содержит токсичных галогенметанов – типичных примесей стерилизации воды хлором. Процесс О. проводят в барботажных ваннах или смесителях, в к-рых очищенная от взвесей вода смешивается с озонированным воздухом или кислородом. Недостаток процесса – быстрое разрушение O_3 в воде, обусловленное р-цией $2O_3 + 2OH^- + 2H^+ \rightarrow 3O_2 + 2H_2O$. В мире эксплуатируются более 2 тыс. установок по О. воды.

О. применяют также в пищ. пром-сти для стерилизации холодильников, складов, устранения неприятного запаха; в мед. практике – для стерилизации открытых ран и лечения нек-рых хронич. заболеваний (трофич. язвы, грибковые заболевания).

Лит. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е., Озон и его реакции с органическими соединениями, М., 1974; Bailey Ph. S., Ozonation in organic chemistry, v. 1–2, N. Y., 1978–82.
С. Д. Разумовский.

ОЗОНОСТО́ЙКОСТЬ, способность в-в и материалов сохранять неизменными свои св-ва при действии озона.

Наиб. подвержены разрушению изделия из деформированных (растянутых) резин на основе полиизопрена, полибутадиена и их сополимеров. О. резин характеризуется временем до появления трещин или до полного разрушения образца при разл. концентрациях озона с послед. экстраполяцией на его концентрацию в атмосфере $[(2–6)\cdot10^{-6}\%]$; м. б. также определена визуально по числу трещин и по их глубине (обычно через 20–40 сут).

Явления, протекающие под действием озона, обусловлены озонолизом макромолекул по связям C=C (см. *Озонирование*).

Существуют неск. способов повышения О. резин. Наиб. эффективные – введение в состав резиновой смеси перед вулканизацией *антиозонантов* (гл. обр. производных *п*-фенилендиамина), нефтяных масел и воска (в изделии мигрируют на пов-сть, образуя защитный слой), озоностойких эластомеров (сополимеров этилена с пропиленом, бутилкаучука и др.), нанесение на пов-сть изделия тонких пленок озоностойких в-в (нек-рые лаки).

Наибольшей О. обладают резины на основе насыщ. каучуков – этиленпропиленовых, хлорсульфир. полиэтилена, фторкаучуков и др. Их старение под действием озона связано с окислением связей C—H и образованием полярных кислородсодержащих функц. групп, что вызывает уменьшение объема и растрескивание вследствие усадки. Наиб. вред такие процессы наносят электрич. устройствам при повреждении полимерного изоляц. материала.

Орг. р-рители по своей О. располагаются в след. последовательности: хладоны > CCl_4 > $CHCl_3$ > CH_3COOH > > CH_3COCH_3 > C_nH_{2n+2} > ароматич. соединения.

Металлы, включая Au и Pt, под действием O_3 образуют оксиды, пленки из к-рых обычно хорошо защищают пов-сть металла от дальнейшего окисления. Постоянные спутники O_3 при его синтезе из воздуха – H_2O_2 и NO_x – разрушают мн. оксиды, поэтому оборудование для синтеза и применения O_3 обычно изготовляют из коррозионностойких металлов и сплавов.

Минер. оксиды, входящие в состав строит. материалов, озоностойки.

Лит. Филиппов Ю. В., Вобликова В. А., Павлеев В. И., Электросинтез озона, М., 1987; Razumovskii S. D., Zaikov G. E., в кн. Developments in polymer stabilisation, ed. by G. Scott, v. 6, L.–N. Y., 1983, p. 239–93.
С. Д. Разумовский.

ОЙТИСИ́КОВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

ОКИСЛЕ́НИЕ, см. *Окислительно-восстановительные реакции.*

ОКИСЛИ́ТЕЛИ, в-ва, молекулы к-рых принимают электроны или отдают кислород в окислит.-восстановит. р-циях. Относит. окислит. способность в-в определяется путем сравнения изменения энергий Гиббса при р-циях в-в с одним и тем же восстановителем (ΔG_p^0), а в случае р-ций между простыми в-вами – сравнением $\Delta G_{обр}^0$ продуктов окисления простого в-ва. Чем больше абс. величина ΔG_p^0 или $\Delta G_{обр}^0$, тем более активным О. является данное в-во. Так, при обычных условиях в р-циях $Ca + X_2 \rightarrow CaX_2$ (где X = Cl, F), $Ca + {}^1/_2O_2 \rightarrow CaO$ хлор – более активный О., чем O_2, но менее активный, чем F_2 ($\Delta G_{обр}^0$ CaO –603,9, $CaCl_2$ –749,3, CaF_2 –1168,4 кДж/моль).

В случае электрохим. р-ций или р-ций в р-рах для сравнения окислит. способности в-в используют стандартный *электродный потенциал* (пропорционален ΔG_p^0). Окислит. св-ва в-в в р-рах зависят от величины pH р-ра.

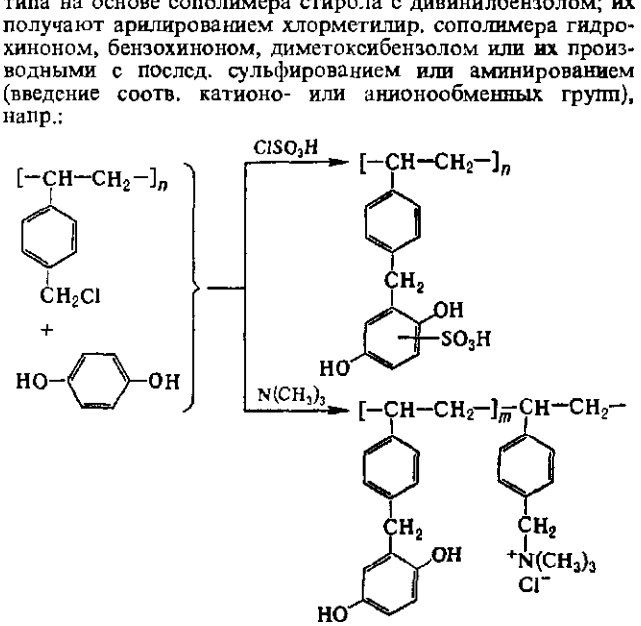
Сильнейшие О. – атомарные F, O, Cl, нек-рые своб. радикалы, сильные О. – F_2, O_2, O_3, Cl_2, фториды кислорода, галогенов, благородных газов, фториды, оксиды и хлориды азота, фториды и оксиды переходных металлов в высоких степенях окисления, олеум, нек-рые к-ты (конц. HNO_3, $HClO_4$), соли (напр., гипохлориты, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) и комплексные сосд., пероксиды. Нек-рые в-ва проявляют окислит. св-ва в плазменном состоянии (напр., CF_4) или при фотохим. активации (напр., SF_6).

О. применяют: при сжигании орг. топлива; для окислит. вынлавки металлов из сульфидных руд; для удаления примесей из металлов и сплавов; в орг. и неорг. синтезе; в жидких ракетных топливах и смесевых ВВ; для отбеливания шерсти, хлопка, целлюлозы, шелка; для хим. травления металлов и полупроводников; в хим. источниках тока в составе катодов и др.
Э. Г. Раков

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ, см. *Дегидрополиконденсация.*

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИ́ТЕЛЬНОЕ ТИТРОВА́НИЕ, см. *Титриметрия.*

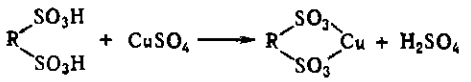
ОКИСЛИ́ТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИ́ТЕЛЬНЫЕ ИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ (редокс-иониты, электроноионообменники), содержат группы, способные как к ионному обмену (подобно др. *ионообменным смолам*), так и к обратимому окислит.-восстановит. превращению в р-рах окислит.-восстановит. систем. Указанные р-ции могут протекать одновременно или независимо друг от друга. В зависимости от способа получения различают след. редокс-иониты (Р.-и.): синтетич., на основе ионообменных сорбентов и адсорбционные. В первых окислит.-восстановит. группа химически (необратимо) связана с полимерной матрицей (каркасом) смолы. Наиб. известны синтетические Р.-и. полимеризац. типа на основе сополимера стирола с дивинилбензолом; их получают арилированием хлорметилир. сополимера гидрохиноном, бензохиноном, диметоксибензолом или их производными с послед. сульфированием или аминированием (введение соотв. катионо- или анионообменных групп), напр.:



Из синтетических Р.-и. поликонденсац. типа наиб. распространены гидрохинон-фенол-формальдегидные; получены Р.-и. из фенола, формальдегида и многоядерных ароматич. дигидроксисоед., а также др. Недостатки этих Р.-и.– пониж. термостойкость и невысокие кинетич. характеристики из-за нерегулярности структуры.

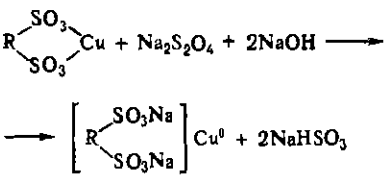
Р.-и. на основе ионообменных сорбентов получают обработкой последних р-рами солей переходных металлов или орг. соединений, обладающих окислит.-восстановит. свами; напр., катиониты насыщают ионами Fe^{2+}, Sn^{2+}, Ce^{3+}, Ti^{3+}, Cu^{+}, Cr^{3+}, метиленовым синим, метилвиолетом, фуксином, аниониты – BF_4^-, $H_2PO_4^-$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, тимолфталеином, гидрохиноном, дигидрохлоранилом. Ионы, участвующие в окислит.-восстановит. превращениях, связаны с полимерной матрицей ионными или координац. связями. Существ. недостаток таких Р.-и.– переход этих ионов в р-р вследствие гидролиза.

Наиб. практич. значение имеют адсорбционные Р.-и., в к-рых редокс-соед. расположены в порах или на пов-сти ионообменного носителя (на практике – обычная ионообменная смола) и химически не связаны с ним. Синтез осуществляют в три стадии: 1) обработка катионита р-ром соли переходного металла (на практике – соль Cu) для перевода в солевую форму, напр.:

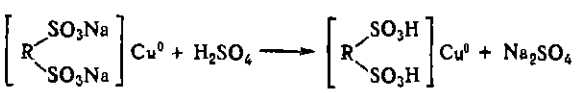


R – матрица

2) восстановление поглощенного носителем иона до своб. металла, к-рый остается в порах носителя:



3) замена щелочного металла в носителе на H^+ (т.е. перевод носителя в H^+-форму):



Многократным повторением первых двух стадий можно получить Р.-и., обладающие высокой окислит.-восстановит. емкостью; последняя соответствует концентрации редокс-групп (мг-экв.), участвующих в обратимом обмене электронами с водным р-ром, в 1 г сухого Р.-и. По мере окисления металла его ионы не переходят в р-р, а поглощаются H^+ формой носителя. Регенерирует такой Р.-и. последоват. обработкой щелочным агентом и к-той (стадии 2 и 3).

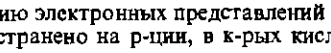
Применяют преим. адсорбционные Р.-и. для подготовки воды в паросиловых энергетич. установках с целью одновременного удаления растворенного O_2 и деионизации (либо умягчения), для удаления следов O_2 из технол. воды, а также в медицине, биохимии, аналит. химии и т. д.

Лит.: Кассиди Г. Дж., Куя К. А., Окислительно-восстановительные полимеры (Редоксполимеры), пер. с англ., Л., 1967; Кожевников А. В., Электроионообменники, Л., 1972; Кравченко Т. А., Николаев Н. И., Кинетика и динамика процессов в редоксидах, М., 1982; Иониты в химической технологии, под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова, Л., 1982. *В. Б. Карельн.*

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИ́ТЕЛЬНЫЕ РЕА́КЦИИ (р-ции окисления-восстановления) происходят с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих в-в. При окислении в-в степень окисления элементов возрастает, при восстановлении – понижается.

Первоначально окислением называли только р-ции в-в с кислородом, восстановлением – отнятие кислорода. С введением в химию электронных представлений понятие О.-в. р. было распространено на р-ции, в к-рых кислород не участвует.

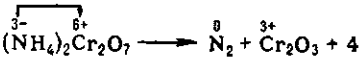
В неорг. химии О.-в.р. формально могут рассматриваться как перемещение электронов от атома одного реагента (восстановителя) к атому другого (окислителя), напр.:

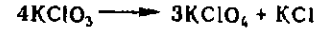


При этом *окислитель* восстанавливается, а *восстановитель* окисляется. При протекании р-ций в гальванич. элементе переход электронов осуществляется по проводнику, соединяющему электроды элемента, и изменение энергии Гиббса ΔG в данной р-ции м.б. превращено в полезную работу. В отличие от р-ций ионного обмена О.-в.р. в водных р-рах протекают, как правило, не мгновенно.

При О.-в.р. атомы в высшей степени окисления являются только окислителями, в низшей – только восстановителями; атомы в промежут. степени окисления в зависимости от типа р-ции и условий ее протекания м.б. окислителями или восстановителями. Многие О.-в.р. – каталитические (см. *Окислительно-восстановительный катализ*).

По формальным признакам О.-в.р. разделяют на межмол. (напр., $2SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$) и внутримол., напр.:





Последняя р-ция представляет собой самоокисление-самовосстановление (см. *Диспропорционирование*).

О.-в.р. часто сопровождаются высоким энерговыделением, поэтому их используют для получения теплоты или электрич. энергии. Наиб. энергичные О.-в.р. протекают при взаимод. восстановителей с окислителями в отсутствие р-рителя; в р-рах такие р-ции м.б. невозможны вследствие окислит.-восстановит. взаимод. одного или обоих реагентов с р-рителем. Так, в водном р-ре нельзя непосредственно провести р-цию $2Na + F_2 \rightarrow 2NaF$, поскольку натрий и фтор бурно взаимод. с водой. На окислит.-восстановит. св-ва ионов сильно влияет комплексообразование, напр.: комплекс $[Co^{2+}(CN)_6]^{4-}$, в отличие от гидратир. иона Co^{2+}, является сильным восстановителем.

В случае О.-в.р. в орг. химии использование обобщенной концепции окисления-восстановления и понятия о степени окисления часто малопродуктивно, особенно при незначит. полярности связей между атомами, участвующими в р-ции. В орг. химии окисление рассматривают обычно как процесс, при к-ром в результате перехода электронов от орг. соед. к окислителю возрастает число (или кратность) кислородсодержащих связей (C—O, N—O, S—O и т.п.) либо уменьшается число водородсодержащих связей (C—H, N—H, S—H и т.п.), напр.: $RCHO \rightarrow RCOOH$; $R_2CHCHR_2 \rightarrow R_2C{=}CR_2$. При восстановлении орг. соед. в результате приобретения электронов происходят обратные процессы, напр.: $R_2CO \rightarrow R_2CH_2$; $RSO_2Cl \rightarrow RSO_2H$.

Используют также подход, при к-ром атомам С в молекуле приписывают разл. степени окисления в зависимости от числа связей, образованных с элементом более электроотрицательным, чем водород. В этом случае функцион. производные можно расположить в порядке возрастания их степени окисления. Так, насыщ. углеводороды относят к нулевой группе (приблизит. степень окисления – 4), $R_2C{=}CR_2$, ROH, RCl и RNH_2 – к первой (– 2), $RC{\equiv}CR$, R_2CO и R_2CCl_2 – ко второй (0), RCOOH, $RC{\equiv}CCl$, $RCONH_2$ и

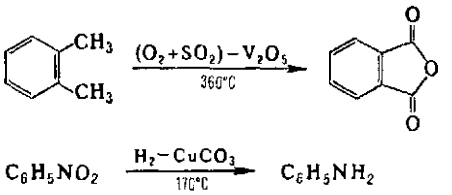
$RCCl_3$ – к третьей (+ 2), RCN, CCl_4 и CO_2 – к четвертой (+ 4). Тогда окисление – процесс, при к-ром сосд. переходит в более высокую категорию, восстановление – обратный процесс.

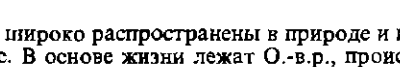
Механизмы О.-в.р. весьма разнообразны; р-ции могут протекать как по гетеролитическому, так и по гомолитич. механизму. Во мн. случаях начальная стадия р-ции – процесс *одноэлектронного переноса*. Окисление обычно протекает по положениям с наиб. электронной плотностью, восстановление – по положениям, где электронная плотность минимальна.

В орг. химии используют широкий ряд восстановителей и окислителей, что позволяет выбрать реагент, обладающий селективностью (т.е. способностью действовать избирательно на определенные функц. группы), а также получать продукты в требуемой степени окисления. Напр., борогидрид Na восстанавливает кетоны или альдегиды до спиртов, не реагируя с амидами и сложными эфирами; $LiAlH_4$ восстанавливает все эти соед. до спиртов. Среди окислителей высокой селективностью обладают, напр., комплекс CrO_3 с пиридином, с высоким выходом окисляющий спирты в кетоны, не затрагивая кратные связи C — C, а также SeO_2, окисляющий кетоны и альдегиды до α-дикарбонильных соединений.

Селективность О.-в.р. может быть обеспечена и в каталитич. процессах; напр., в зависимости от катализатора и условий р-ций ацетиленовые углеводороды можно селективно гидрировать до этиленовых или насыщ. углеводородов (см. *Гидрирование*). Электрохим. восстановление CO_2 до CO в водной среде в присут. никелевого комплекса 1, 4, 8, 11-тетраазациклотетрадекана позволяет проводить желаемый процесс при более низких потенциалах и одновременно подавлять электролиз воды с образованием H_2. Эта р-ция имеет ключевое значение для превращения CO_2 через CO в разнообразные орг. в-ва.

Каталитич. О.-в.р. играют важную роль в пром-сти, напр.:





О.-в.р. широко распространены в природе и используются в технике. В основе жизни лежат О.-в.р., происходящие при *фотосинтезе*, *дыхании*, транспорте электронов; они же обеспечивают осн. часть энергопотребления человечества за счет сжигания орг. топлива. Получение металлов, извлечение энергии взрыва основано на О.-в.р.

Лит.: Хомченко Г. П., Севастьянова К. И., Окислительно-восстановительные реакции, 2 изд., М., 1980; Керн Ф., Сандберг Р., Углубленный курс органической химии, пер. с англ., кн. 2, М., 1981, с. 119–41, 308–43; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1988, с. 259–341; Турьян Я. И., Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии, М., 1989; Тодрес З. В., Электронный перенос в органической и металлоорганической химии, в сб.: Итоги науки и техники. Сер. Органическая химия, т. 12, М., 1989. *С. И. Дракин, З. В. Тодрес.*

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИ́ТЕЛЬНЫЙ КАТА́ЛИЗ, ускорение окислит.-восстановит. р-ций добавками в-в – катализаторов, меняющих свою степень окисления при попеременном взаимод. с реагентами. Такими в-вами м.б. твердые, жидкие или газообразные в-ва – гл. обр. переходные металлы, их соли, оксиды, сульфиды, сольватированные и комплексные ионы переходных металлов в р-рах, оксиды азота. Окислит.-восстановит. взаимод. может протекать в условиях как гетерогенного, так и гомогенного катализа.

Степень окисления атомов катализатора в ходе О.-в.к. может меняться на 1 или 2, напр.: $Pt^0 \rightleftarrows Pt^{II}O$, $N^{II}O \rightleftarrows N^{IV}O_2$, $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, гидрохинон ⇄ семихинон. В р-рах наиб. распространен О.-в.к. в-вами, степень окисления к-рых изменяется на единицу, т.е. происходит *одноэлектронный перенос*.

Если один из партнеров окислит.-восстановит. взаимод. – ион переходного металла, электронный перенос может происходить по внутрисферному механизму с промежут. образованием комплекса иона металла с реагентом (р-ции 1 и 2) или по внешнесферному – без образования комплекса (3), напр.:

$$Fe^{3+} + HSO_3^- \rightleftarrows FeHSO_3^{2+} \rightleftarrows H^+ + FeSO_3^+,\ FeSO_3^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow Fe^{2+} + \dot{S}O_3^- \qquad (1)$$

$$Cu^+ + O_2 \rightleftarrows [CuO_2]^+,\ [CuO_2]^+ + H^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + HO_2^\cdot \qquad (2)$$

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Mn^{3+} \qquad (3)$$

В случае одноэлектронного переноса обычно происходит переход реагентов в свободнорадикальную или ион-радикальную форму. В результате этого в зависимости от значений констант скорости элементарных р-ций радикалов с реагентами и катализатором и их относит. концентраций может осуществляться радикальный или радикально-цепной механизм катализа. В простейшем случае механизм О.-в.к. сводится к замене лимитирующей стадии окислит.-восстановит. взаимод. реагентов двумя более быстрыми р-циями с участием катализатора в разл. окислит.-восстановит. состояниях. Напр., в процессе разложения H_2O_2 лимитирующая стадия р-ции $O_2^- + H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + OH^- + \dot{O}H$ в присут. ионов меди осуществляется след. образом: 1) $O_2^- + Cu^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow Cu^+ + O_2$; 2) $Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH^- + \dot{O}H$. В таких р-циях каталитич. цикла, состоящего из двух стадий, сумма изменений своб. энергий ΔG_1^0 и ΔG_2^0 равна значению ΔG^0 для лимитирующей стадии в некаталитич. р-ции. В зависимости от соотношения ΔG_1^0 и ΔG_2^0 скорость каталитич. процесса будет бóльшей или меньшей. Это связано с существованием зависимости между константой скорости переноса электрона и значением ΔG для этой р-ции: $\lg k_i \approx a\ \Delta G_i^0 + b$, где k_i – константа скорости элементарной р-ции, a и b – эмпирич. коэффициенты. Наиб. эффективным будет тот катализатор, для к-рого значения ΔG_1^0 и ΔG_2^0 близки.

При высокой концентрации катализатора значимыми могут стать р-ции эффективного двухэлектронного переноса в результате совместного действия двух одноэлектронных агентов, как, напр., при восстановлении O_2 и окислении аскорбиновой к-ты (AH_2):

$$Fe^{II} + O_2 \rightleftarrows Fe^{II}O_2,\quad Fe^{II}O_2 + Fe^{II} + H^+ \rightarrow 2Fe^{III} + HO_2^-$$

$$Cu^{II} + AH^- \rightleftarrows Cu^{II}AH^-,\quad Cu^{II}AH^- + Cu^{II} \rightarrow 2Cu^I + A + H^+$$

Подобное окислит.-восстановит. взаимод. без промежут. образования своб. радикалов характерно и при объединении одноэлектронных агентов в двух- или многоядерные металлокомплексы. В этом случае нерадикальный механизм О.-в.к. может осуществляться и при невысоких концентрациях катализаторов. Так, О.-в.к. взаимод. аскорбиновой к-ты с H_2O_2 в присут. трехъядерного оксогексаацетатного комплекса $[Fe_3^{III}O(AcO^-)_6]$, для краткости обозначенного $Fe_3^{III}L$, включает р-ции образования комплекса $Fe_2^{III}Fe^{II}L$ (р-ции 4, 5) и каталитич. цикл р-ций (6, 7):

$$Fe_3^{III}L + AH^- \rightarrow Fe_2^{III}Fe^{II}L + \dot{A}^- + H^+ \qquad (4)$$

$$\dot{A}^- + Fe_3^{III}L \rightarrow Fe_2^{III}Fe^{II}L + A \qquad (5)$$

$$Fe_2^{III}Fe^{II}L + H_2O_2 \rightarrow Fe_2^{III}Fe^{IV}L + 2OH^- \qquad (6)$$

$$Fe_2^{III}Fe^{IV} + AH^- \rightarrow Fe_2^{III}Fe^{II}L + 2H^+ + A \qquad (7)$$

В случае ферментативных и нек-рых модельных систем, включающих неск. одноэлектронных агентов, наблюдается осуществление многоэлектронных окислит.-восстановит. актов: четырехэлектронное окисление O_2 до H_2O, четырехэлектронное восстановление CO до CH_3OH, N_2 до N_2H_4, C_2H_2 до C_2H_6, шестиэлектронное восстановление N_2 до 2 NH_3 и др.

Наиб. важные пром. процессы О.-в.к.–окисление SO_2 до SO_3 (в произ-ве H_2SO_4) на V_2O_5 в присут. оксидов азота, окисление NH_3 до оксидов азота на Pt, окисление орг. в-в, напр.: *п*-ксилола на смешанном Mn–Co кат. с образованием терефталевой к-ты, олефинов с образованием альдегидов в присут. $CuCl_2$ и $PdCl_2$.

Процессы О.-в.к. происходят также в атмосфере (окисление CH_4 и разложение O_3 под действием оксидов азота) и прир. водах при их самоочищении. Все окислит.-восстановит. процессы в живой клетке происходят в результате О.-в.к. металлсодержащими ферментами (см. также *Ферментативный катализ*).

Лит.: Окислительно-восстановительный катализ ионами металлов, в сб.: Комплексообразование в катализе, т. 13, М., 1968, с. 109–20; Сычев А. Я., Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов, Киш., 1976. *А. П. Пурмаль.*

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИ́ТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИА́Л, равновесная разность гальвани-потенциалов (см. *Межфазные скачки потенциала*) между электролитом (р-ром, расплавом, твердым электролитом) и металлом (или др. электронным проводником), при к-рой с равной скоростью протекают р-ции окисления и восстановления.

Простейший пример возникновения О.-в.п. представляет система, в к-рой устанавливается равновесие между атомами металла и соответствующими катионами р-ра, напр.: $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$, $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$ и т.п. В таких системах О.-в.п. зависит от природы металла и термодинамич. активности окисленной формы (Zn^{2+}, Cu^{2+}).

Если индифферентный электрод погружен в электролит, содержащий окислит.-восстановит. (редокс-) систему, то в такой системе протекает два электродных процесса, или две окислит.-восстановит. полуреакции, сопровождающиеся переходом электронов между участвующими в р-ции молекулами или (и) ионами. В общем виде этот процесс м.б. изображен: $Ox + ne \rightleftarrows Red$ (Ox и Red – окисленная и восстановленная формы частицы или частиц, n – число электронов, участвующих в р-ции). О.-в.п., возникающий в таких системах, зависит от природы редокс-реакции и от активностей (фугитивностей) обоих электроактивных соед., а также др. возможных участников процесса (напр., H^+, OH^- и т.д.) и не зависит от материала электрода.

На практике для определения О.-в.п. строят электрохим. цепи из нек-рого стандартного электрода и электрода, на к-ром протекает соответствующий редокс-процесс. В водных р-рах в качестве стандартного используют водородный электрод. В такой цепи эдс приравнивается к значению О.-в.п. и выражается *Нернста уравнением*:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (\Pi a_i^{\nu_i}),$$

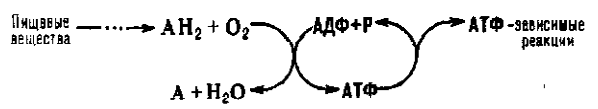
где a_i – активности участников редокс-процесса, ν_i – их стехиометрич. коэффициенты, R – универсальная газовая постоянная, T – абс. т-ра, F – число Фарадея, причем для исходных в-в принимается $\nu_i < 0$, а для продуктов р-ции $\nu_i > 0$. Стандартный потенциал E^0 равен О.-в.п. при активностях (или/и фугитивностях) компонентов, равных единице, и зависит от природы редокс-процесса и от т-ры. В указанной цепи протекает суммарная р-ция $Ox + H_2 \rightleftarrows Red + 2H^+$ и $E^0 = -\Delta G^0/nF$, где ΔG^0 – стандартное изменение своб. энергии Гиббса для этой р-ции. Т. обр., О.-в.п. можно рассматривать как меру стандартной своб. энергии редокс-процесса. В связи с этим E^0 м.б. также вычислены из термодинамич. данных и констант равновесия соответствующих процессов и сами могут служить для их нахождения. Величины E^0 сведены в таблицы и с их помощью можно решать вопрос о направлении и полноте протекания тех или иных редокс-процессов.

Вместо термина «О.-в.п.» рекомендуется употреблять термины «обратимый потенциал», «потенциал окислит.-восстановит. полуреакции» или «стандартный потенциал окислит.-восстановит. полуреакции», к-рые более адекватно отражают физ. смысл явления образования скачка потенциала.

Лит.: Справочник химика, 2 изд., т.3, М.–Л., 1964, с. 740; ; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Электрохимия, М., 1987; Standard potentials in aqueous solution, ed by A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, N. Y., 1985. *О. А. Петрий.*

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНОЕ АЗОСОЧЕТА́НИЕ, см. *Азосочетание.*

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИ́РОВАНИЕ, синтез АТФ из аденозиндифосфата и неорг. фосфата, осуществляющийся в живых клетках, благодаря энергии, выделяющейся при окислении орг. в-в в процессе клеточного дыхания. В общем виде О.ф. и его место в обмене в-в можно представить схемой:



AH_2 – орг. в-ва, окисляемые в дыхат. цепи (т. наз. субстраты окисления, или дыхания), АДФ – аденозиндифосфат, Р – неорг. фосфат.

Поскольку АТФ необходим для осуществления мн. процессов, требующих затраты энергии (биосинтез, совершение мех. работы, транспорт в-в и др.), О.ф. играет важнейшую роль в жизнедеятельности аэробных организмов. Образование АТФ в клетке происходит также благодаря др. процессам, напр. в ходе *гликолиза* и разл. типов *брожения*, протекающих без участия кислорода. Их вклад в синтез АТФ в условиях аэробного дыхания составляет незначит. часть от вклада О.ф. (ок. 5%).

У животных, растений и грибов О.ф. протекает в специализир. субклеточных структурах – митохондриях (рис. 1);

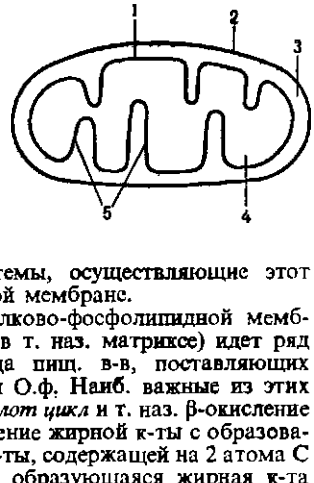


Рис. 1. Упрощенная схема митохондрии: 1 – внутренняя мембрана; 2 – наружная мембрана; 3 – межмембранное пространство; 4 – матрикс; 5 – кристы.

у бактерий ферментные системы, осуществляющие этот процесс, находятся в клеточной мембране.

Митохондрии окружены белково-фосфолипидной мембраной. Внутри митохондрий (в т. наз. матриксе) идет ряд метаболич. процессов распада пищ. в-в, поставляющих субстраты окисления AH_2 для О.ф. Наиб. важные из этих процессов – *трикарбоновых кислот цикл* и т. наз. β-окисление жирных к-т (окислит. расщепление жирной к-ты с образованием ацетил-кофермента А и к-ты, содержащей на 2 атома С меньше, чем исходная; вновь образующаяся жирная к-та также может подвергаться β-окислению). Интермедиаты этих процессов подвергаются дегидрированию (окислению) при участии ферментов дегидрогеназ; затем электроны передаются в дыхат. цепь митохондрий – ансамбль окислит.-восстановит. ферментов, встроенных во внутр. митохондриальную мембрану. Дыхат. цепь осуществляет многоступенчатый экзэргонич. перенос электронов (сопровождается уменьшением своб. энергии) от субстратов к кислороду, а высвобождающаяся энергия используется расположенным в той же мембране ферментом АТФ-синтетазой, для фосфорилирования АДФ до АТФ. В интактной (неповрежденной) митохондриальной мембране перенос электронов в дыхат. цепи и фосфорилирование тесно сопряжены между собой. Так, напр., выключение фосфорилирования по исчерпании АДФ либо неорг. фосфата сопровождается торможением дыхания (эффект дыхат. контроля). Большое число повреждающих митохондриальную мембрану воздействий нарушает сопряжение между окислением и фосфорилированием, разрешая идти переносу электронов и в отсутствие синтеза АТФ (эффект разобщения).

Механизм О.ф. можно представить схемой:

Перенос электронов (дыхание) → A ~ B → АТФ

A ~ B – высокоэнергетич. интермедиат

Предполагалось, что A ~ B – хим. соед. с макроэргич. связью, напр. фосфорилир. фермент дыхат. цепи (хим. гипотеза сопряжения), или напряженная конформация к.-л. белка, участвующего в О.ф. (конформац. гипотеза сопряжения). Однако эти гипотезы не получили эксперим. подтверждения.

Наиб. признанием пользуется хемиосмотич. концепция сопряжения, предложенная в 1961 П. Митчеллом (за развитие этой концепции в 1979 ему присуждена Нобелевская премия). Согласно этой теории, своб. энергия транспорта электронов в дыхат. цепи затрачивается на перенос из митохондрий через митохондриальную мембрану на ее наружную сторону ионов H^+ (рис. 2, процесс 1). В результате

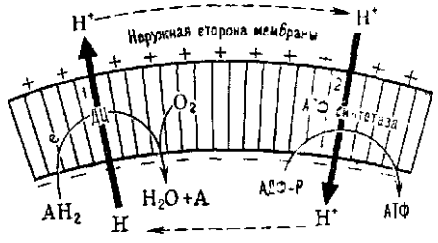


Рис 2. Схема хемиосмотич. механизма окислит. фосфорилирования ДЦ – дыхат. цепь, AH_2 – субстраты дыхания. Заштрихован. фрагмент внутр. митохондриальной мембраны в разрезе.

на мембране возникает разность электрич. потенциалов $\Delta\Psi$ и разность хим. активностей ионов H^+ ΔpH (внутри митохондрий pH выше, чем снаружи). В сумме эти компоненты дают трансмембранную разность электрохим. потенциалов ионов водорода $\Delta\bar{\mu}H^+$ между матриксом митохондрий и внеш. водной фазой, разделенными мембраной:

$$\Delta\bar{\mu}H^+ = \Delta\Psi - (RT/F)\cdot\Delta pH,$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абс. т-ра, F – число Фарадея. Величина $\Delta\bar{\mu}H^+$ обычно составляет ок. 0,25 В, причем осн. часть (0,15–0,20 В) представлена электрич. составляющей $\Delta\Psi$. Энергия $\Delta\bar{\mu}H^+$, выделяющаяся при движении протонов внутрь митохондрий по электрич. полю в сторону меньшей их концентрации (рис. 2, процесс 2), используется АТФ-синтетазой для синтеза АТФ. Т. обр., схему О.ф., согласно этой концепции, можно представить в след. виде:

Перенос электронов (дыхание) → $\Delta\bar{\mu}H^+$ → АТФ

Сопряжение окисления и фосфорилирования через $\Delta\bar{\mu}H^+$ позволяет объяснить, почему О ф , в отличие от гликолитич. («субстратного») фосфорилирования, протекающего в р-ре, возможно лишь в замкнутых мембранных структурах, а также почему все воздействия, снижающие электрич. сопротивление и увеличивающие протонную проводимость мембраны, подавляют («разобщают») О ф.

Энергия $\Delta\bar{\mu}H^+$, помимо синтеза АТФ, может непосредственно использоваться клеткой для др целей – транспорта метаболитов, движения (у бактерий), восстановления никотинамидных коферментов и др.

В дыхат. цепи имеется неск. участков, к-рые характеризуются значит. перепадом окислит.-восстановит. потенциала ΔE и сопряжены с запасанием энергии (генерацией $\Delta\bar{\mu}H^+$). Таких участков, наз. пунктами или точками сопряжения, обычно три: НАДН : убихинон-редуктазное звено (ΔE 0,35–0,4 В), убихинол : цитохром-*c*-редуктазное звено ($\Delta E \sim$ 0,25 В) и цитохром-*c*-оксидазный комплекс ($\Delta E \sim$ 0,6 В) – пункты сопряжения 1, 2 и 3 соотв. (рис. 3). Каждый из пунктов сопряжения дыхат. цепи м.б. выделен из мембраны в виде индивидуального ферментного комплекса, обладающего окислит.-восстановит. активностью. Такой комплекс, встроенный в фосфолипидную мембрану, способен функционировать как протонный насос.

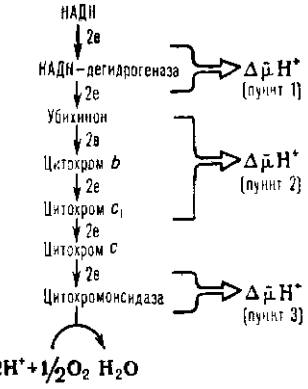
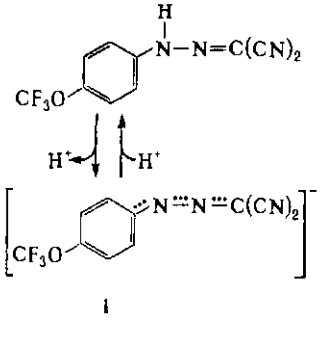


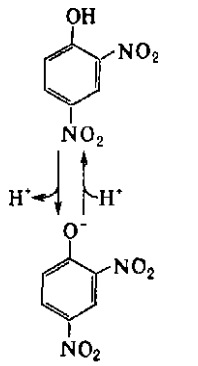
Рис 3. Упрощенная схема расположения пунктов сопряжения (генерации $\Delta\bar{\mu}H^+$) в цепи дыхат. ферментов. НАДН – восстановленная форма кофермента никотинамид-аденинди-нуклеотида

Обычно для характеристики эффективности О.ф. используют величины $H^+/2e$ или $q/2e$, указывающие сколько протонов (либо электрич. зарядов) переносится через мембрану при транспорте пары электронов через данный участок дыхат. цепи, а также отношение $H^+/АТФ$, показывающее, сколько протонов нужно перенести снаружи внутрь митохондрий через АТФ-синтетазу для синтеза 1 молекулы АТФ. Величина $q/2e$ составляет для пунктов сопряжения 1, 2 и 3 соотв. 3–4, 2 и 4. Величина $H^+/АТФ$ при синтезе АТФ внутри митохондрий равна 2; однако еще один H^+ может тратиться на вынос синтезированного $АТФ^{4-}$ из матрикса в цитоплазму переносчиком адениновых нуклеотидов в обмен на $АДФ^{-3}$. Поэтому кажущаяся величина $H^+/АТФ_{наружн}$ равна 3.

В организме О.ф. подавляется мн. токсичными в-вами, к-рые по месту их действия можно разделить на три группы: 1) ингибиторы дыхат. цепи, или т. наз. дыхат. яды (см. *Дыхание*). 2) Ингибиторы АТФ-синтетазы. Наиб. распространенные ингибиторы этого класса, употребляемые в лаб. исследованиях, – антибиотик олигомицин и модификатор карбоксильных групп белка дициклогексилкарбодиимид. 3) Т. наз. разобщители О.ф. Они не подавляют ни перенос электронов, ни собственно фосфорилирование АДФ, но обладают способностью уменьшать величину ΔpH^+ на мембране, благодаря чему нарушается энергетич. сопряжение между дыханием и синтезом АТФ. Разобщающее действие проявляет большое число соед. самой разнообразной хим. структуры. Классич. разобщители – в-ва, обладающие слабыми кислотными св-вами, способные проникать через мембрану как в ионизованной (депротонированной), так и в нейтральной (протонированной) формах. К таким в-вам относят, напр., 1-(2-дицианометилен)гидразино-4-трифторметоксибензол, или карбонилцианид-*п*-трифторметоксифенилгидразон, и 2,4-динитрофенол (соотв. ф-лы I и II; показаны протонир. и депротонир. формы).



I



II

Двигаясь через мембрану в электрич. поле в ионизованной форме, разобщитель уменьшает $\Delta\Psi$; возвращаясь обратно в протонир. состоянии, разобщитель понижает ΔpH (рис. 4). Т. обр., такой «челночный» тип действия разобщителя приводит к уменьшению $\Delta\tilde{\mu}H^+$.

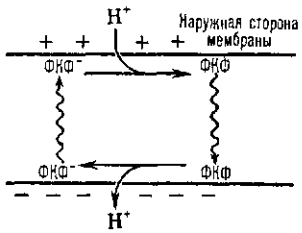


Рис. 4. Схема рабочего цикла разобщителя «челночного» типа: ФКФ – 1-(2-дицианметилен)гидразино-4-трифторметоксибензол.

Разобщающим действием обладают также ионофоры (напр., грамицидин), повышающие электропроводность мембраны в результате образования ионных каналов или в-ва, разрушающие мембрану (напр., детергенты).

О.ф. открыто В. А. Энгельгардтом в 1930 при работе с эритроцитами птиц. В 1939 В. А. Белицер и Е. Т. Цыбакова показали, что О.ф. сопряжено с переносом электронов в процессе дыхания; к такому же заключению несколько позднее пришел Г. М. Калькар.

Лит.: Рэкер Э., Биоэнергетические механизмы, пер. с англ., М., 1967; Ленниджер А., Основы биохимии, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 508–46; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 71–94; Николс Д., Биоэнергетика. Введение в хемиосмотическую теорию, пер. с англ., М., 1985; Скулачев В. П., Энергетика биологических мембран, М., 1989.

А. А. Константинов.

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНОЕ ХЛОРФОСФОНИ́РОВАНИЕ (окислит. хлорфосфинирование, Зиновьева – Соборовского, или Клейтона – Енсена р-ция), получение хлорангидридов фосфоновых или фосфиновых к-т взаимод. PCl_3 или дихлорфосфина с орг. соед. и кислородом, напр.:

$$2XPCl_2 + \geq CH + O_2 \longrightarrow \geq C-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(X)Cl + XPCl_2 + HCl$$

X = Cl, Alk, Ar, RO, R_2N

В р-цию вступают углеводороды любого типа (за исключением ароматических), их галогенопроизводные, простые и сложные эфиры, тиоэфиры, карбоновые к-ты, их ангидриды и хлорангидриды, кетоны, нек-рые нитрилы, орг. производные Si, Ge, B и нек-рые полимеры (напр., полиолефины, поливинилацетат, полисилоксаны).

В большинстве случаев процесс проводят, барботируя O_2 через смесь орг. соед. и хлорида фосфора, при 0–20 °С. Более низкие т-ры предпочтительны в случае использования газообразных или низкокипящих углеводородов; в этих же случаях процесс целесообразно вести при повыш. давлении (до 5 МПа). Использование р-рителей (инертных по отношению к исходным реагентам и хлорангидридам), как правило, облегчает проведение р-ции. Т.к. углеводороды и O_2 могут образовывать взрывоопасные смеси, необходимо предусматривать меры, обеспечивающие безопасность работы. Выход хлорангидридов составляет 30–50% (следы иода, H_2SO_4, $FeCl_3$, нитросоединений и S_2Cl_2 уменьшают выход р-ции). Их выделение обычно осуществляют фракционированием.

При введении в р-цию алканов образуются смеси изомеров положения, напр.:

$$CH_3CH_2CH_3 + PCl_3 + O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{50\%}{CH_3CH_2CH_2P(O)Cl_2} + \underset{50\%}{(CH_3)_2CHP(O)Cl_2}$$

$$CH_3CH(CH_3)_2 + PCl_3 + O_2 \rightarrow \underset{70\%}{CH_3CH(CH_3)CH_2P(O)Cl_2} +$$

$$+ \underset{30\%}{(CH_3)_3CP(O)Cl_2}$$

Олефины, как правило, образуют смеси винильных и 2-хлоралкильных производных:

$$RR'C{=}CHR'' + PCl_3 + O_2 \rightarrow RR'C{=}CR''P(O)Cl_2 +$$
$$+ RR'CClCHR''P(O)Cl_2$$

В р-ции PCl_3 с этиленом образуется преим. 2-хлорэтилдихлорфосфонат, с ацетиленом – 2-хлорвинилдихлорфосфонат.

Циклопропан и его производные реагируют с PCl_3 с размыканием цикла:

$$\triangle + PCl_3 + O_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2CH_2P(O)Cl_2$$

Побочный процесс в р-циях О.х. – расщепление исходных орг. соед. с образованием фосфорорг. соед. с меньшей мол. массой и галогенопроизводных.

Механизм О.х. детально не изучен. Считается, что он носит радикальный характер. Предполагают, напр., что р-ция может осуществляться по схеме:

$$Cl^{\cdot} + RH \rightarrow HCl + R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + PCl_3 \rightarrow R\dot{P}Cl_3$$

$$R\dot{P}Cl_3 + O_2 \rightarrow RPCl_3OO^{\cdot}$$

$$RPCl_3OO^{\cdot} + PCl_3 \rightarrow RP(O)Cl_2 + POCl_3 + Cl^{\cdot}$$

О.х. применяют в пром-сти (для модификации св-в некрых орг. полимеров, получения 2-хлорэтил- и винилфосфонатов) и в лаб. практике.

О.х. открыто Дж. Клейтоном и В. Енсеном в 1948, а также независимо от них Ю. М. Зиновьевым, Л. З. Соборовским и М. А. Энглиным в 1949.

Лит.: Зиновьев Ю. М., Соборовский Л. З., в сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 21, М., 1970, с. 6–40; Догадина А. В. [и др.], «Ж. общ. химии», 1984, т. 54, в. 4, с. 796–804.

Г. И. Дрозд.

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНОЕ ЧИСЛО́, то же, что *степень окисления*.

ОКИСЛИ́ТЕЛЬНЫЙ АММОНО́ЛИЗ (окислит. аминирование, аммоксидирование), сопряженное окисление углеводородов и NH_3 мол. кислородом с образованием нитрилов или синильной к-ты:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-C{\equiv}N$$

Обычно осуществляют в газовой фазе в присут. катализаторов.

О. а. парафинов изучен гл. обр. на примере пром. получения HCN из CH_4 (р-ция Андрусова): $CH_4 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$. Р-цию проводят при 1000 °С (кат. Pt – Rh или Pt – Ir, время контакта 0,001 с); реакц. смесь содержит обычно 13% (по объему) NH_3, 10–12% CH_4 и 75 – 77% воздуха. Выход HCN (в расчете на CH_4) 95–90%; побочные продукты – N_2, CO, CO_2.

О. а. этана или пропана на сложных оксидных кат. (оксиды Mo, Ca, Sb и др.) при 420–650 °С и времени контакта 3–5 с в присут. водяного пара приводит соотв. к образованию ацетонитрила или смеси акрилонитрила и ацетонитрила. Выход нитрилов 30–40%.

О. а. олефинов обычно осуществляют при более низких т-рах на сложных кат. – молибдатах и оксидах Co, Bi, Ni, Fe, Sb, U, K (катализаторы аналогичны *катализаторам окисления* для олефинов). Реакц. смесь обычно содержит равные кол-ва олефина, NH_3 и O_2. Так, акрилонитрил с выходом до 70% получают О. а. пропилена при 350–370 °С, времени контакта 3 с на смешанном оксидном кат. состава

$Bi_{4,5}Fe_{4,5}PMo_{12}O_{45}$ по р-ции: $C_3H_6 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O$; побочные продукты – ацетонитрил и HCN.

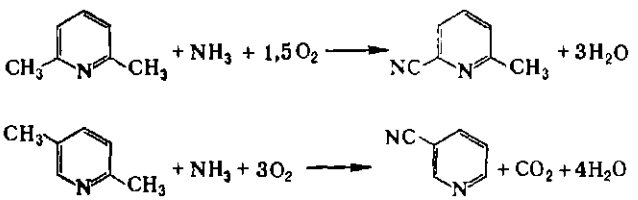
Аналогично протекает О. а. изобутилена в метакрилонитрил (выход ок. 70%); др. продукты р-ции – CH_3CN, HCN, акрилонитрил, метакролеин, акролеин, оксиды углерода.

Упрощенная схема механизма О. а. олефинов (на примере пропилена) включает отрыв атома Н от группы CH_3 под действием катализатора, образование адсорбир. аллильного комплекса, к-рый, присоединяя O_2, превращ. в акролеин; последний при взаимод. с NH_3 образует акрилонитрил.

О. а. аренов проводят при 350–450 °С на кат., содержащих оксиды V, Mo, Ti, Sn. Реакц. смеси содержат орг. субстрат, O_2, NH_3 и водяной пар в соотношении 1 : 35 : 25 : 50 соответственно.

О. а. толуола и этилбензола приводит к бензонитрилу, О. а. *п*-ксилола – к динитрилу терефталевой к-ты, *о*-ксилола – к фталимиду и фталодинитрилу, *м*-ксилола – к динитрилу изофталевой к-ты. При О.а. нафталинов происходит разрушение одного из колец молекулы и образование осн. продукта р-ции – фталодинитрила (выход до 88%).

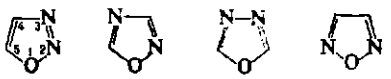
В аналогичных условиях легко протекает также О. а. производных пиридина с образованием цианопиридинов, напр.:



В пром-сти О. а. *используют* гл. *обр. для синтеза* синильной к-ты из метана, акрилонитрила из пропилена и ароматич. нитрилов из толуола и ксилолов.

Лит.: Суворов Б. В., Окислительный аммонолиз органических соединений, А.-А., 1971; Марголис Л. Я., Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах, М., 1977; Голодец Г. И., Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ, К., 1978; Сеттерфилд Ч., Практический курс гетерогенного катализа, пер. с англ., т. 19. М., 1984. Проблемы кинетики и катализа, т. 19. Парциальное окисление органических соединений, М., 1985; Grasselli R. K., Burrington J. D., Advances in catalysis, v. 30, N.Y., 1981.
Л. Я. Марголис.

ОКСАДИАЗО́ЛЫ, мол. м. 70.06. Различают 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4- и 1,2,5-О. (ф-лы соотв. I–IV). О. – бесцв. жидкости или кристаллы (см. табл.).

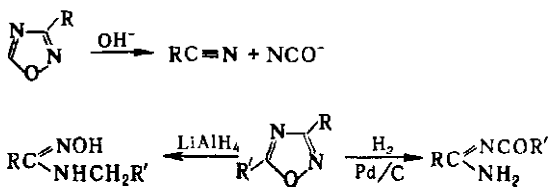


I II III IV

Известны замещенные 1,2,3-О., имеющие структуру сиднонов и сидноиминов (см. *Мезоионные соединения*).

Незамещенный 1,2,4-О. – неустойчивая жидкость, 3-метилпроизводное стабильно при 0 °С, 5-фенилпроизводное – при 20 °С. 3,5-Дизамещенные производные устойчивы к нагреванию, инертны к действию конц. H_2SO_4 и дымящей HNO_3. Замещенные 1,2,4-О. не вступают в электроф. замещение по атомам С цикла. Нуклеоф. замещение легче всего протекает в положение 5; напр., атом хлора в 5-хлор-3-алкил(арил)-1,2,4-О. легко замещается на амино-, гидрокси- и алкоксигруппы.

Под действием к-т, щелочей или восстановителей происходит раскрытие цикла, напр.:

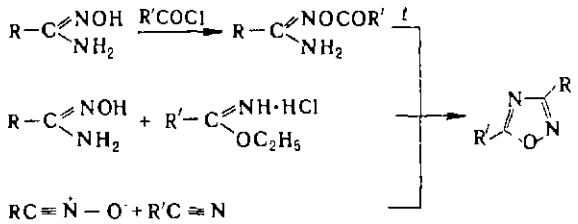


3-Винил- и 5-винил-3-фенил-1,2,4-О. легко полимеризуются; используются для получения синтетич. волокон (см. *Термостойкие волокна*).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОКСАДИАЗОЛОВ

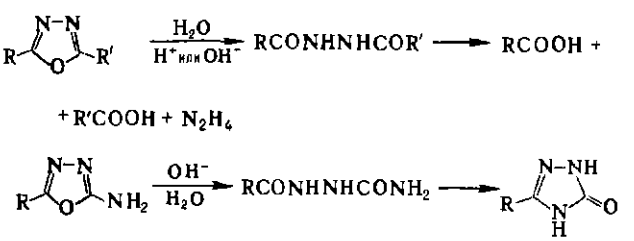
Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С
1,2,4-Оксадиазолы			
5-Метил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол	160,17	41–42	–
3-Метил-5-фенил-1,2,4-оксадиазол	160,17	55–56	–
3,5-Дифенил-1,2,4-оксадиазол	222,25	108	210/17 мм рт. ст.
1,3,4-Оксадиазолы			
1,3,4-Оксадиазол	70,06	–	150–151
2,5-Диметил-1,3,4-оксадиазол	98,1	–	178–179
2-Метил-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	160,17	61–64	–
2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол	222,25	138–140	231/13 мм рт. ст.

Осн. методы синтеза производных 1,2,4-О. – пиролиз О-ациламидоксимов, конденсация амидоксимов с гидрохлоридами иминоэфиров, р-ции 1,3-диполярного циклоприсоединения N-оксидов нитрилов с нитрилами:

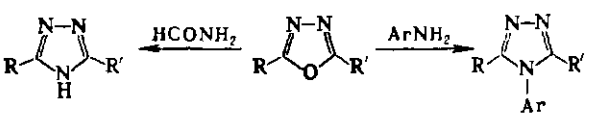


1,3,4-О. и его производные хорошо раств. в *большинстве* орг. р-рителей (низшие 2-алкил- и 2,5-диалкил-1,3,4-О. раств. в воде); образуют комплексные соед. с $AgNO_3$ и $HgCl_2$; мн. производные 1,3,4-О. *обладают высокой* термич. стабильностью.

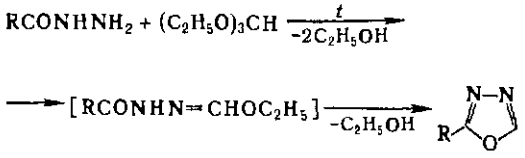
Для 1,3,4-О. и его монозамещенных р-ции электроф. замещения (нитрование, сульфирование) не характерны, галогенирование протекает с трудом; 2,5-днарил-1,3,4-О. с галогенами образуют комплексы. Действие нуклеоф. реагентов на производные 1,3,4-О. обычно приводит к расщеплению цикла или к образованию др. гетероцикла. Аналогично протекает кислотный или щелочной гидролиз:



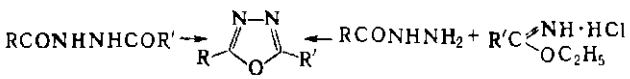
По легкости кислотного гидролиза замещенные 1,3,4-О. располагаются в ряд: 2-алкил- ≫ 2-арил- > 2-алкокси-5-арил- > > 2,5-диалкил- > 2-алкил-5-арил ≫ 2,5-диарил. 2,5-Диалкил-, 2-алкил-5-арил- и 2,5-диарилпроизводные при нагр. с формамидом (170–180 °С) или с первичными ариламинами (240–280 °С) образуют производные 1,2,4-триазола:



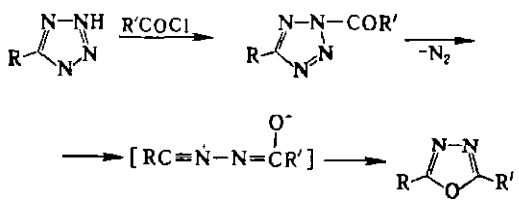
Метод получения незамещенного 1,3,4-О. и его 2-замещенных – нагревание N-ацилгидразинов с ортомуравьиным эфиром:



Симметричные 2,5-диалкил-1,3,4-О. получают взаимод. карбоновых к-т с $N_2H_4 \cdot 2HCl$ в присут. $POCl_3$. Др. методы получения 2,5-дизамещенных 1,3,4-О.– внутримол. циклизация N,N′-диацилгидразинов (дегидратирующие агенты $POCl_3$, $SOCl_2$, P_2O_5, конц. H_2SO_4) и конденсация N-ацилгидразинов с гидрохлоридами иминоэфиров:



Производные 1,3,4-О. м. б. синтезированы также и из др. гетероциклич. систем по р-циям рециклизации, напр.:



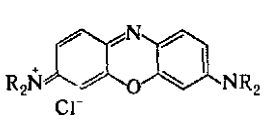
О 1,2,5-О. см. *Фуразан, Фуроксан.*

Многие 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4-О. и их производные обладают противовоспалит., антибактериальной, анальгетич., противотуберкулезной и противомалярийной активностью, являются эффективными фунгицидами, инсектицидами и антидепрессантами (сиднофен, *сиднокарб*). Производные 1,3,4-О. применяют при получении термостойких полимерных материалов (напр., линейных и циклич. *полиоксадиазолов*). 2,5-*бис*-(Перфторалкил)-1,3,4-О. используют в произ-ве р-рителей для фторир. полимеров и фотоматериалов (напр., фотографич. эмульсий) с повыш. термич. стабильностью. Производные 2,5-диарил-1,3,4-О.– сцинцилляторы [напр., 2-фенил-5-(4-бифенилил)- и 2-(4-бифенилил)-5-(1-нафтил)-1,3,4-О.], люминофоры, красители, фотохромные препараты.

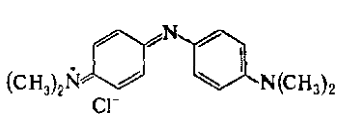
Лит. Насынов Е. П., Греков А. П., «Успехи химии», 1964, т. 33, в. 10, с. 1184–97; Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 7, М., 1965; Nonbenzenoid aromatics, ed. by J. P. Snyder, v. 1, N. Y., 1969, p. 117–248; Clapp L. B., «Adv. Heterocyclic Chem.», 1976, v. 20, p. 65–116; Ollis W. D., Ramsden C. A., там же, 1976, v. 19, p. 1–123.

Р. А. Караханов, В. И. Келарев.

ОКСАЗИ́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, группа хининиминовых красителей, содержащих соотв. один или два оксазиновых цикла, конденсированных с фенильными ядрами. По этому признаку различают моно- и диоксазиновые красители. Отличаются чистыми и яркими цветами от красно-фиолетового до синего. По сравнению с соответствующими хининиминовыми красителями, не содержащими атома кислорода, О. к. обладают более высокой окраской (см. *Цветность органических соединений*); напр., краситель ф-лы I ($R = CH_3$) имеет голубой цвет ($\lambda_{макс}$ 665 нм), а его хининиминовый аналог зеленый Биндшедлера (II)–зеленый ($\lambda_{макс}$ 726 нм).

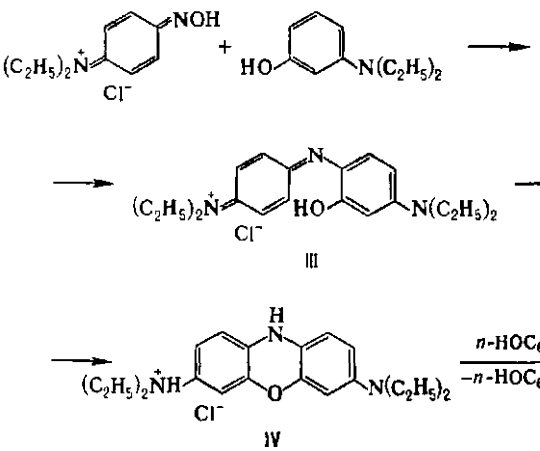


I

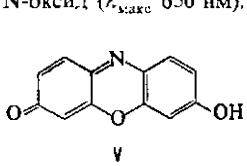


II

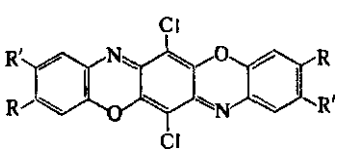
О. к., содержащие один оксазиновый цикл (производные феноксазина), напр. катионный бирюзовый 23 (ф-ла I; $R = C_2H_5$), получают нагреванием избытка гидрохлорида *п*-нитрозо-N,N-диэтиланилина с *м*-(N,N-диэтиламино)фенолом с образованием индамина (III), к-рый, не выделяя, подвергают циклизации до лейкосоединения (IV), окисляющегося избытком нитрозосоединения или специально вводимым окислителем до целевого красителя:



Из-за низкой светостойкости монооксазиновые красители не применяют для крашения текстильных материалов из натуральных волокон, однако их используют для крашения полиакрилонитрильных волокон, на к-рых они образуют устойчивые окраски, напр. катионный бирюзовый 23. Его перхлорат (ф-ла I; $R = C_2H_5$, анион ClO_4^- вместо Cl^-) употребляют в качестве активной среды жидкостных лазеров ($\lambda_{макс}$ излучения 715 нм). Аналогичное применение находит краситель, получаемый из *п*-нитрозофенола и резорцина (ф-ла V), с $\lambda_{макс}$ излучения в метаноле 608 нм и его N-оксид ($\lambda_{макс}$ 656 нм).



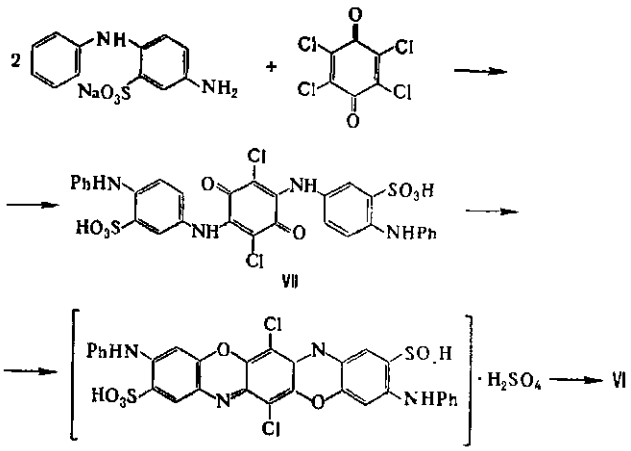
V



VI

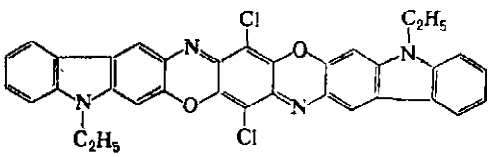
Наиб. значение как красители (гл. обр. синие) и пигменты имеют производные трифендиоксазина (диоксазиновые красители) общей ф-лы VI. Благодаря плоскому строению молекулы и наличию гетероатомов, способных к образованию водородных связей, они обладают большим сродством к целлюлозным волокнам и окрашивают их без протрав как *прямые красители*. Окраски отличаются яркостью и светостойкостью.

Общий способ получения диоксазиновых красителей: взаимод. первичных ароматич. или гетероциклич. аминов, имеющих своб. *орто*-положение, с тетрахлорбензохиноном в присут. оснований (MgO, CH_3COONa, пиридин) с послед. замыканием оксазиновых циклов посредством взаимод. с водоотнимающими агентами или окислителями, напр. с сульфохлоридами в высококипящих р-рителях при 180–260 °С или с нитробензолом, H_2SO_4 или олеумом (с одновременным сульфированием для придания р-римости в воде). Напр., прямой ярко-голубой светопрочный (ф-ла VI; $R = C_6H_5NH$, $R' = SO_3Na$) получают взаимод. 4-амино-2-сульфодифениламина с тетрахлорбензохиноном в присут. MgO в водной среде (60 °С, 6 ч) с послед. окислением образовавшегося диариламинопроизводного бензохинона (VII) 20%-ным олеумом при 55 °С и гидролизом полученного сульфата разб. H_2SO_4 при 95–98 °С:



VII

Аналогично из 3-амино-N-этилкарбазола и тетрахлорбензохинона получают пигмент фиолетовый диоксазиновый (VIII), обладающий очень высокой красящей способностью.



VIII

Красители VI применяют для крашения хлопка, вискозы и шелка, пигмент – в полиграфии для цветной печати, крашения в массе пластмасс и хим. волокон, в лакокрасочной пром-сти.

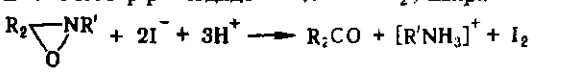
Лит.: Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984.

С. И. Попов.

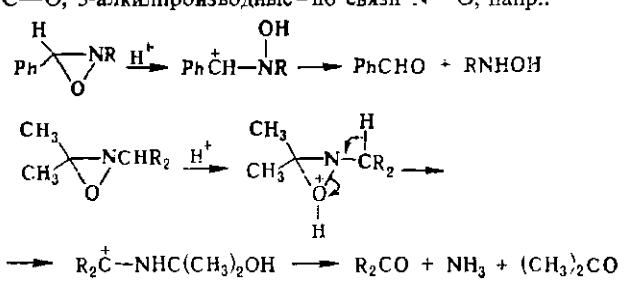
ОКСАЗИРИДИ́Н, мол. м. 45.04. Незамещенный О. не выделен. Св-ва и стабильность замещенных О. зависят от природы заместителей при атоме N. О., незамещенные по атому N (изоксимы), а также 2-арилзамещенные разлагаются при комнатной т-ре. 2-Алкилзамещенные отличаются конфигурац. стабильностью пирамидального атома азота (барьер инверсии ок. 135 кДж/моль); представляют собой жидкости, разлагающиеся при т-ре > 100 °С или при длит. хранении при комнатной т-ре.

Замещенные О. смешиваются со всеми орг. р-рителями, не раств. в воде. По основности близки к амидам карбоновых к-т; протонирование возможно как по атому N, так и по атому О. В масс-спектрах наряду с пиком мол. иона M^+ имеется пик $[M-16]^+$, обусловленный потерей атома кислорода.

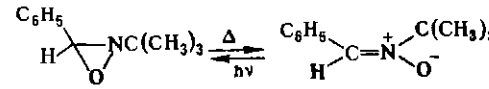
Замещенные О.– сильные окислители; окисляют HCl до Cl_2, из кислого р-ра иодидов выделяют I_2, напр.:



Легко подвергаются кислотному гидролизу. Так, 3-арилпроизводные гидролизуются с расщеплением цикла по связи С—О, 3-алкилпроизводные – по связи N—О, напр.:



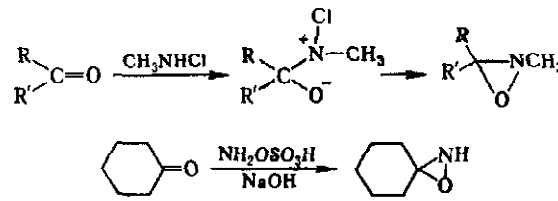
3-Арилоксазиридины при нагр. легко перегруппировываются в нитроны:



Обратная р-ция – один из способов синтеза 3-арилоксазиридинов.

При нагр. (200–300 °С) или в присут. солей Fe(II) происходит изомеризация в амиды; окисление 2-алкилоксазиридинов надкислотами приводит к алифатич. нитрозосоединениям.

Получают замещенные О. действием надкислот или H_2O_2 (в присут. нитрилов) на основания Шиффа или на смесь альдегида (кетона) с первичным амином, озонолизом олефинов в присут. первичных аминов или NH_3 при низких т-рах (– 20 °С), а также взаимод. альдегидов (кетонов) с алкилхлораминами или гидроксиламин-О-сульфокислотой, напр.:



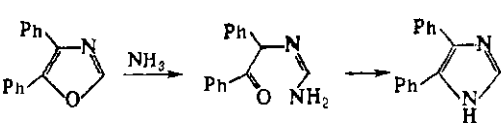
Применяют замещенные О. в орг. синтезе для получения N-алкилгидроксиламинов, замещенных гидразинов и др., а также в качестве инициаторов полимеризации акриламида и метилметакрилата. Замещенные О. взрывоопасны.

Лит. Шмитц Э., Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, пер с нем., М., 1970; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 673–79; Comprehensive heterocyclic chemistry, v. 7, pt 5 – Small and large rings, Oxf.–[a. o.], 1984.

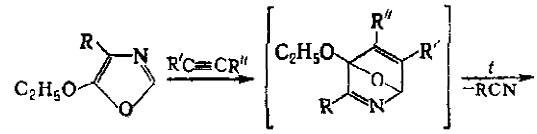
П. А. Гембицкий.

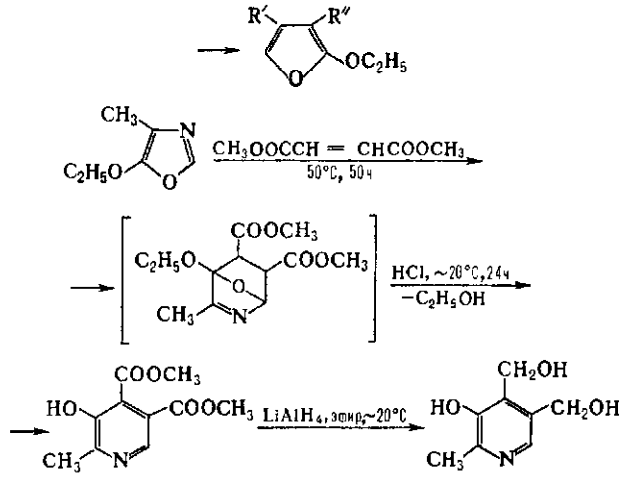
ОКСАЗО́Л (1,3-оксазол), мол. м. 69,06; бесцв. жидкость; т. пл. ок. –85 °С, т. кип. 69–70 °С; n_D^{20} 1,4285; слабое основание, pK_a 0,8; раств. в воде и мн. орг. р-рителях.

О. представляет собой 6π-электронную ароматич. систему. О. и его замещенные устойчивы к щелочам, с сильными к-тами образуют по атому N непрочные соли, под действием окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) и горячих неорг. к-т раскрывают цикл с образованием α-ациламинокарбонильных соединений. О. с трудом вступает в р-ции электроф. замещения; для его замещенных, содержащих электронодонорные заместители в положении 2, р-ция идет по положениям 5 и, труднее, 4. Незамещенные по положению 2 О. и 2-алкил(арил)замещенные под действием NH_3 или H_2S претерпевают размыкание кольца с послед. рециклизацией в имидазолы или тиазолы соотв., напр.:



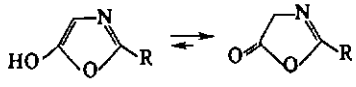
С соед., содержащими активир. кратную связь, О. и его замещенные вступают в диеновый синтез с образованием производных фурана или пиридина, напр.:





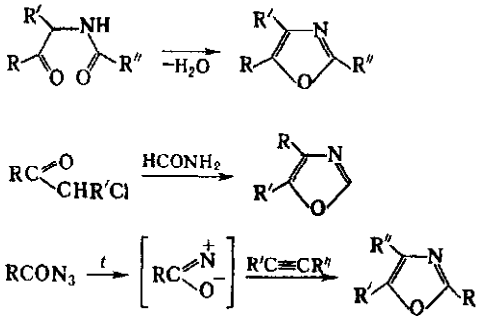
Последняя р-ция – пром. способ получения пиридоксина (витамина B_6).

Среди производных О. наиб. важны гидроксипроизводные, существующие преим. в кетоформе – оксазолоны, напр. наиб. изученные 5-оксазолоны (азлактоны):



Благодаря наличию активной метиленовой группы в положении 4, последние легко вступают в конденсацию с карбонильными соединениями. Синтезируют азлактоны дегидратацией N-ацил-α-аминокислот.

О. получают конденсацией бромпировиноградной к-ты с формамидом с послед. декарбоксилированием образующейся оксазол-4-карбоновой к-ты; замещенные О. – по след. р-циям:

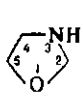


Среди прир. соед., в молекулу к-рых входит цикл О., известны алкалоиды, напр. N-метилгалфордийхлорид и пимпринин, выделенные из Streptomices pimprina.

О. и его замещенные – сенсибилизаторы в фотографии, флуоресцентные отбеливатели, высокотемпературные антиоксиданты (напр., 2,5-дифенилоксазол), добавки к детергентам для сохранения блеска металла (2-меркаптооксазол), арилоксазолы – жидкие сцинтилляторы. Многие О. входят в состав лек. препаратов, обладающих анальгезирующим, жаропонижающим, антибиотич. действием. Оксазолоны – промежут. продукты при синтезе аминокислот, пептидов, α-оксокислот.

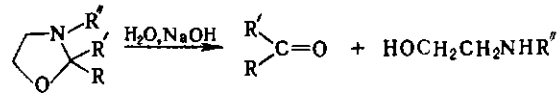
Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 442–59; Turchi I. J., Dewar M. J. S., «Chem. Rev.», 1975, v. 75, № 4, p. 389–437.

Н. Е. Агафонов.

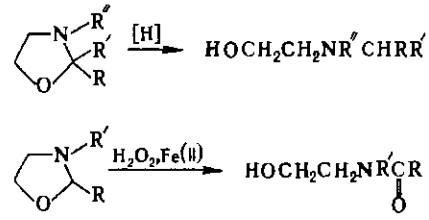


ОКСАЗОЛИДИ́Н (тетрагидрооксазол), мол. м. 73,09. Незамещенный О. не выделен; замещенные О. – бесцв. орг. жидкости; хорошо раств. в орг. растворителях, не раств. в воде.

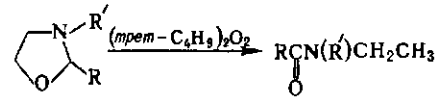
При действии водных р-ров щелочей и к-т замещенные О. легко гидролизуются с образованием альдегидов или кетонов и аминоспиртов, напр.:



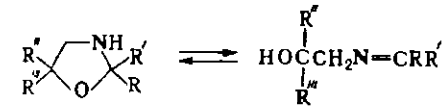
N-Замещенные О. при действии восстановителей ($LiAlH_4$, $NaBH_4$, амальгама Na, H_2 в присут. Ni или Pd), а также при взаимод. с магнийорг. соед. превращаются в соответствующие аминоспирты; в водной среде в присут. H_2O_2 и солей Fe(II) – в N-(β-гидроксиэтил)амиды к-т, напр.:



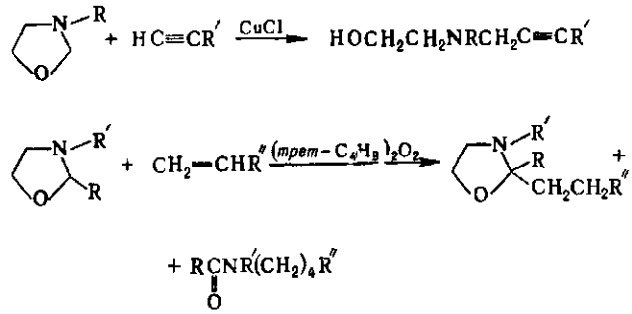
При нагр. до 120–150 °С в присут. ди-*трет*-бутилпероксида замещенные О. превращ. в N,N-дизамещенные амиды к-т, напр.:



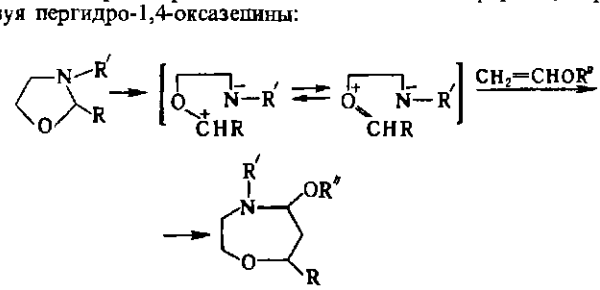
О., незамещенные по атому N, при нагр. перегруппировываются в основания Шиффа:



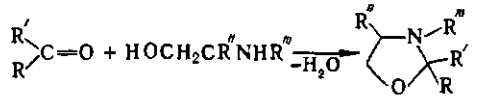
Замещенные О. реагируют с ацетиленами и олефинами, напр.:



2,3-Дизамещенные О. в присут. к-т Льюиса вступают в 1,5-диполярное присоединение с еноловыми эфирами, образуя пергидро-1,4-оксазецины:

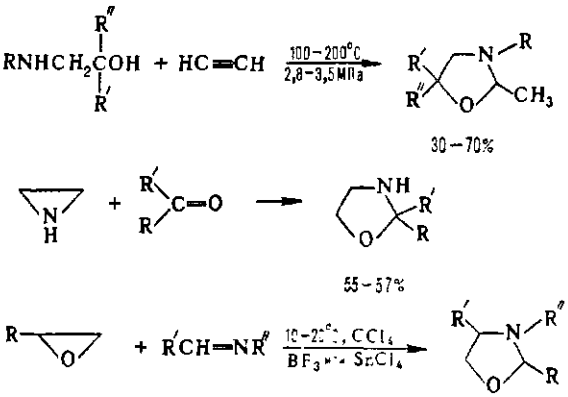


Общий метод получения замещенных О.– циклоконденсация β-аминоспиртов с альдегидами и кетонами:



В случае аминоспиртов, содержащих первичную аминогруппу, р-ция осложняется образованием оснований Шиффа. Взаимод. этаноламина с CH_2O не приводит к образованию незамещенного О. вследствие полимеризации последнего в условиях р-ции.

Др. методы синтеза замещенных О.:

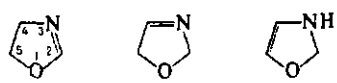


Замещенные О. применяют в орг. химии для синтеза нитроксильных радикалов; нек-рые О. биологически активны, напр. 2-арил-3-метилоксазолидин проявляет радиозащитные св-ва.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 312; Латыпова Ф. Н. [и др.], «Acta Phys. Chem.», 1981, v. 27, p. 87–124.

Р. А. Караханов, В. И. Келарев.

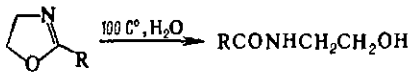
ОКСАЗОЛИ́НЫ (дигидрооксазолы), мол. м. 71,09. Различают 2-, 3- и 4-О. (ф-лы соотв. I–III). Наиб. практич. значение



I II III

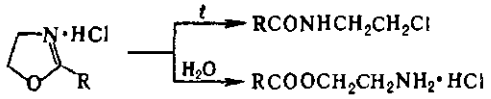
имеют замещенные производные 2-О.; 3- и 4-О. изучены мало. О. и их замещенные – бесцв. жидкости или кристаллы с запахом пиридина (см. табл.); раств. в воде и орг. р-рителях. О.– слабые основания; для 2-О. pK_a 5,5.

2-О. обладают св-вами циклич. *иминоэфиров*. Большинство замещенных 2-О. довольно устойчивы к действию горячей воды, многие из них перегоняются с водяным паром; незамещенный 2-О. в этих условиях быстро гидролизуется в N-(2-гидроксиэтилен)формамид, 2-фенил-2-оксазолин при продолжит. кипячении превращ. в N-(2-гидроксиэтил)бензамид:

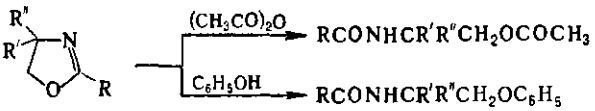


R=H, C_6H_5

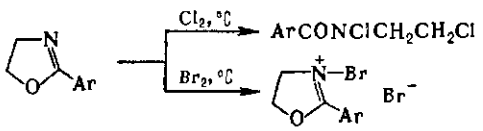
С сильными к-тами 2-О. образуют неустойчивые соли, к-рые при нагр. до т-ры плавления или под действием H_2O разлагаются с раскрытием цикла, напр.:



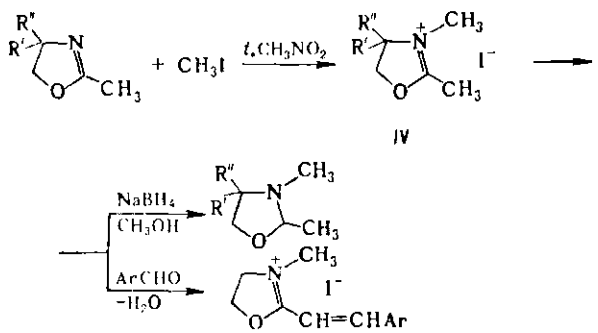
Кислотный или щелочной гидролиз 2-О. происходит с раскрытием цикла по связи O—C-2, р-ции с уксусным ангидридом или фенолом – с разрывом связи O—C-5:



Хлорирование на холоду 2-арилпроизводных протекает с раскрытием цикла, бромирование в аналогичных условиях – без раскрытия, напр.:

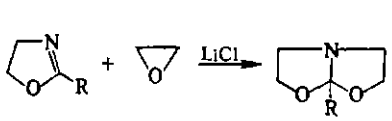


С алкилгалогенидами замещенные 2-О. образуют реакционноспособные соли оксазолиния (напр., ф-лы IV); эти соед. легко восстанавливаются под действием $NaBH_4$ до производных оксазолидина и конденсируются с ароматич. альдегидами, напр.:



IV

С этиленоксидом в присут. LiCl 2-замещенные 2-О. образуют 5-замещенные 1-аза-4,6-диоксабицикло[3.3.0]октана:



В условиях катионной полимеризации при нагр. (60–70 °C) в присут. $SnCl_4$, эфирата BF_3, $HClO_4$ и др. 2-замещенные 2-О. полимеризуются с раскрытием цикла по связи O—C-5 в N-ацилзамещенные полиэтиленимины с мол. м. 3500–

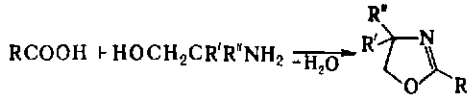
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОКСАЗОЛИНОВ

Заместитель	Мол. м.	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.
	2-Оксазолины		
Незамещенный	71,09	–	98*
2-Метил-	85,10		108–110
2-Фенил-	147,17		117–120/5
2-(2-Фурил)-	137,13	82–83	–
2-Трихлорметил-4,4-диметил-	216,49	58–59	–
2,5-Дифенил-	223,26		125–127/0,1
2-Аллиламино-	112,15	–	1,05/1,0
	3-Оксазолины		
4-Амино-2,2,5,5-*тетракис*-(трифторметил)-	379,11	130–132	–
4-Этокси-2,2,5,5-*тетракис*-(трифторметил)-	372,14	–	136

* d_{20}^{20} 1,075.

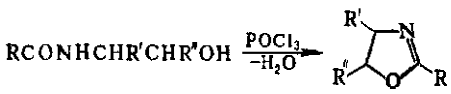
100 000 В аналогичных условиях 2-алкенил-2-оксазолины образуют полимеры, содержащие в цепи фрагменты 2-О, 2-изопропенил-2-оксазолины образуют сополимеры с бутилакрилатом или метилметакрилатом

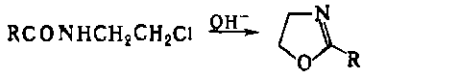
Получают 2-О и его замещенные конденсацией β-аминоспиртов с карбоновыми к-тами, сложными эфирами, иминоэфирами (выход 90–95%), амидинами и др., напр

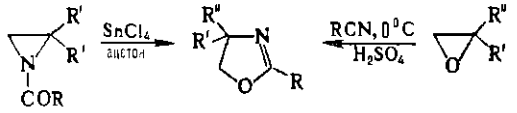


R=H, Alk, Ar; R', R''=H, Alk, CH_2OH

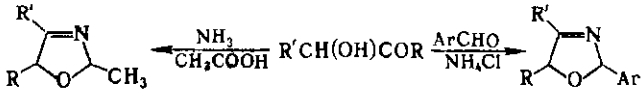
Др методы синтеза 2-О







Замещенные 3-О получают нагреванием α-гидроксикетонов с NH_3 в уксусной к-те или ароматич. альдегидами в присут NH_4Cl



Замещенные 2-О, гл обр 2-алкил-4,4-диалкилпроизводные,– присадки к топливам и маслам, антистатики для полиолефинов и текстильных изделий, ингибиторы коррозии (напр, 2-гептадецил-4,4-диметил-2-О), стабилизаторы для ПВХ, пластификаторы каучуков и ВВ, фотосенсибилизаторы (напр, 2,4-диметил-4-ацетилокси-2-О.), антивспениватели, вулканизирующие агенты и т.д. Соли 2-алкил-2-О ($R = C_9-C_{17}$) и орг. к-т – катионные ПАВ и защитные покрытия для металлов (наиб эффективны соли рицинолевой к-ты) Нек-рые производные 2-О. проявляют биол активность [напр, антибиотик хлорамфеникол – 2-дихлорметил-4-гидроксиметил-5-(4-нитрофенил)-2-О и 2-алкил(арил)-4,4-диметил-2-О], N-замещенные 2-амино-2-О оказывают действие на центр нервную систему, 2-замещенные 4-метил-4-гидроксиметил-2-О – регуляторы роста растений.

Лит Гетероциклические соединения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ т 5 М 1961, с 302 Frump J A, «Chem Rev», 1971, v 71, № 5, p 483 505

Р А Караханов, В И Келарев

ОКСАЗОЛО́НЫ, см *Оксазол*

ОКСАЛА́ТЫ, соли и эфиры *щавелевой кислоты.*

ОКСАЛОАЦЕТАТДЕКАРБОКСИЛА́ЗА (оксалоацетат-карбоксилаза), фермент класса лиаз, катализирующий декарбоксилирование щавелевоуксусной к-ты (оксалоацетата) с образованием пировиноградной к-ты (пирувата).

$$HOOCC(O)CH_2COOH \rightarrow CH_3C(O)COOH + CO_2$$

Молекула О из бактерий Klebsiella aerogenes состоит из трех субъединиц с мол м 65, 34 и 12 тыс., активируется Na^+ (ионы Li^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ и K^+ не влияют на активность фермента) В р-ции, катализируемой этим ферментом, сохраняется конфигурация хирального центра У мн. микроорганизмов (напр, у Aerobacter aerogenes) коферментом О является биотин, а сам фермент прочно связан с цитоплазматич мембраной (большинство ферментов, выделенных из бактериальных источников, также связаны с мембранами).

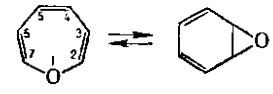
О обнаружена у животных и у микроорганизмов Она играет важную роль в катаболизме промежут. продуктов цикла трикарбоновых к-т

Лит Moss J, Lane M D «Adv Enzymol», 1971, v 35 p 321 442, Wood H G, Barden R E, «Ann Rev Biochem», 1977, v 46, p 385–413, Schwarz E, Oesterhelt D, «The EMBO J», 1985, v 4, № 6, p 1599–1603

А Г Габибов, Э А Толоса

ОКСАНО́ЛЫ, см *Оксиэтилированные спирты.*

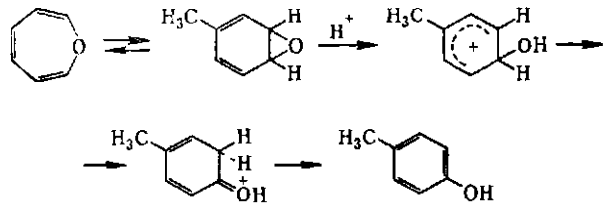
ОКСЕПИ́Н, соед ф-лы I, мол м 94,11 Незамещенный О в своб виде не выделен Незамещенный, монозамещенные и конденсированные О находятся в равновесии со своими валентными таутомерами, напр



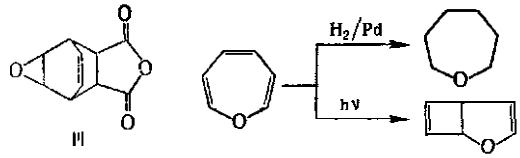
I II

В полярных р-рителях равновесие смещается в сторону соед II в углеводородах – в сторону О Стабильность замещенных О зависит от природы заместителей в цикле Наиб стабильны конденсированные О, содержащие электроноакцепторные заместители

О и его замещенные – полиеновые системы с относительно реакционноспособными кратными связями При нагр или под воздействием к-т перегруппировываются в фенолы, напр

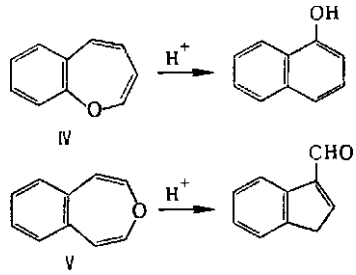


С малеиновым ангидридом при комнатной т-ре О образует аддукт ф-лы III, при восстановлении в присут Pd превращ в оксепан при УФ облучении – в 2-оксабицикло[3 2 0]гепта-3,6-диен



III

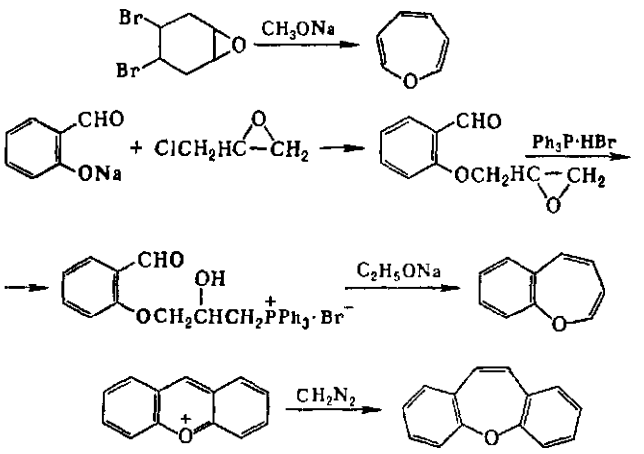
Бензо[*b*]оксепин (IV) при действии протонных к-т или к-т Льюиса изомеризуется в 1-нафтол, его производные при умеренных т-рах перегруппировываются в производные 1-нафтола Бензо[*d*]оксепин (V) в р-рах сильных к-т претерпевает сужение цикла с образованием инденкарбальдегида



IV

V

Нек-рые методы синтеза О и его производных

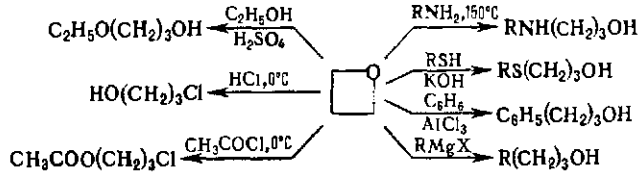


Лит. Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, с. 493–95; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 213–23.

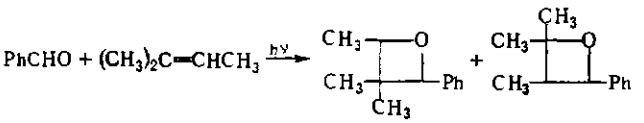
А. В. Тараканова

ОКСЕТА́Н (триметиленоксид), мол. м. 58,1; бесцв. жидкость; т. кип. 47,8 °С; d_4^{20} 0,9001; n_D^{20} 1,3897; хорошо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Молекула плоская. Электронная плотность на атоме О выше, а на атомах С ниже, чем у нециклич. простых эфиров.

Специфич. хим. св-ва проявляются в р-циях раскрытия цикла, к-рые активируются действием к-т. О. легко полимеризуется в неполярных средах в присут. к-т Льюиса. Др. наиб. характерные р-ции О.:



О. получают нагреванием 3-галоген-1-пропанолов или их ацетатов с конц. р-рами щелочей; замещенные О.– фотохим. циклоприсоединением альдегидов или кетонов к алкенам, напр.:

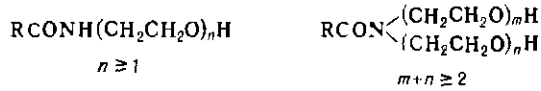


Цикл О. входит в состав нек-рых антибиотиков. Замещенные О. (напр., 3,3-диэтилоксетан) обладают анестезирующим, седативным и антиконвульсивным действием; малотоксичны.

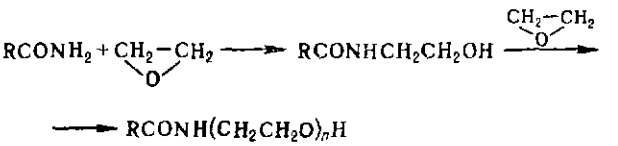
Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 391–97; The chemistry of heterocyclic compounds, ed. by A. Weissberger, v. 19, pt 2, N. Y.–L., 1964.

Р. А. Караханов, В. И. Келарев

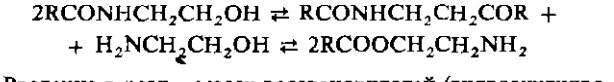
ОКСИАЛКИЛАМИ́ДЫ ЖИ́РНЫХ КИСЛО́Т, техн. назв. соед. ф-л I и II, где R = Alk (обычно $\geqslant C_{10}$). Неионогенные ПАВ. Раств. в воде, ацетоне, этаноле, хлороформе, керосине, перхлорэтилене.



Соед. I получают обычно действием этиленоксида на алифатич. амиды или моноэтаноламиды в присут. основных катализаторов (NaOH, KOH) при 130–180 °С и 0,19–0,68 МПа:



Побочные р-ции – переамидирование и переэтерификация с образованием аминоэфира, к-рый придает продуктам р-ции темный цвет и неприятный запах:



Введение в реакц. массу восстановителей (гидразингидрата, гидроксиламина или их солей) и протонодонорных агентов (вода, этанол) позволяет снизить т-ру р-ции до 70–90 °С и осветлить продукт.

Соед. II получают в тех же условиях, что и соед. I действием этиленоксида на диэтаноламид $RCON(CH_2CH_2OH)_2$, синтезированный, в свою очередь, по р-ции жирной к-ты с диэтаноламином. В пром-сти наиб. применение находит синтамид-5 – $RCONH(CH_2CH_2O)_nH$, где R – алкил C_{10}–C_{16}, n = 6–7; пастообразное в-во желтого цвета, хорошо раств. в воде, этаноле, бензоле, ацетоне; содержит ок. 100% осн. в-ва.

О. ж. к. проникают через кожу, раздражают слизистые оболочки глаз; $ЛД_{50}$ 4–7 г/кг (крысы, перорально) и 7–8 г/кг (крысы, нанесение на кожу); ПДК (в воде) 0,1 мг/л; биологически разлагаемы.

О. ж. к. – смачиватели, эмульгаторы, компоненты моющих и очищающих композиций, антистатики для пластмасс, ингибиторы коррозии, выравниватели при крашении.

Лит. Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого, Л., 1979; Шенфельд Н., Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, пер. с нем., М., 1982.

Ж. А. Бедина

ОКСИАЛЬДЕГИ́ДЫ И ОКСИКЕТО́НЫ (гидроксиальдегиды и гидроксикетоны), содержат в молекуле гидроксильную и альдегидную или кетонную группы. В зависимости от взаимного расположения этих групп различают 1,2-О. и о. (α), 1,3-О. и о. (β), 1,4-О. и о. (γ) и т. д. Названия соед. производят, добавляя префикс «гидрокси» к названиям альдегидов и кетонов.

В природе О. и о. встречаются в своб. виде и в виде гликозидов. Так, *салициловый альдегид* найден в многолетних травах сем. розоцветных, в т. ч. в лабазнике; *ванилин* – в бобах ванили; 4-гидроксиацетофенон содержится в виде гликозида пицеина в иглах пихты и в коре ивы; *ализарин* – в виде гликозида в корнях марены красильной. В природе встречаются также производные *оксинафтохинонов* и *оксиантрахинонов*.

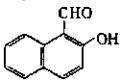
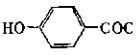
О. и о. – жидкости или твердые в-ва (см. табл.), иногда окрашенные, хорошо раств. во многих орг. р-рителях. Низшие алифатические О. и о. раств. в воде, высшие алифатические и ароматические О. и о. в воде раств. с трудом.

В ИК спектрах характеристич. полосы поглощения группы CO, при отсутствии взаимного влияния гидроксильной и карбонильной групп, лежат в той же области, что и для соответствующих альдегидов и кетонов. При наличии внутримол. водородной связи полосы поглощения группы CO для алифатических О. и о. лежат в области 1550–1650 $см^{-1}$, для ароматических – эти полосы сдвинуты на 10–15 $см^{-1}$ и лежат в области 1680–1700 $см^{-1}$; для соед. с внутримол. водородной связью полосы еще более сдвинуты, напр. для салицилового альдегида 1666 $см^{-1}$.

Для О. и о. характерны общие р-ции *альдегидов* и *кетонов*. Специфич. св-ва О. и о. зависят от взаимного расположения гидроксильной и карбонильной групп.

1,2-Гидроксиальдегиды – сильные восстановители, с фенилгидразином дают озазоны, напр.:

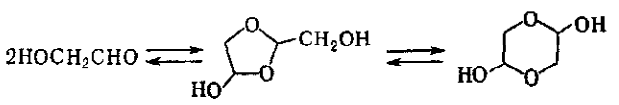
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИАЛЬДЕГИДОВ И ГИДРОКСИКЕТОНОВ

Соединение	Название	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
$HOCH_2CHO$	Гликолевый альдегид (гидроксиацетальдегид)	60,052	97	–	1,366[a]	1,4772[b]
$HOCH_2CH(OH)CHO$[c]	D-Глицериновый альдегид(D-2,3-дигидроксипропаналь)	90,078	138,5	–	–	–
	D L-Глицериновый альдегид (рацемат)		145	140–150/0,8	–	–
$CH_3CH(OH)CH_2CHO$	Альдоль (3-гидроксибутаналь, 3-гидроксимасляный альдегид)	88,106	0	83/20	1,1094[c]	1,4238
$HCO(CH_2)_3CH(OH)CHO$	2-Гидроксиадипиновый альдегид (2-гидроксигександиаль)	130,143	~3,5	37/50	1,066	–
	Салициловый альдегид (2-гидроксибензальдегид)	122,123	~7,0	197	1,1674	1,5740
	2-Гидрокси-1-нафталинкарбальдегид	172,182	84	192/27	–	–
$HOCH_2COCH_3$	Ацетол (гидроксиацетон, 1-гидрокси-2-пропанон)	74,079	~17	54/18	1,0824[d]	1,4295
$HOCH_2COCH_2OH$	Дигидроксиацетон (1,3-дигидрокси-2-пропанон)	90,078	89–91,5	–	–	–
$CH_3COCH(OH)CH_3$	Ацетоин(3-гидрокси-2-бутанон)	88,106	–	143	1,013	1,4135
$CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2$	Диацетоновый спирт (4-гидрокси-4-метил-2-пентанон)	116,164	–44	164	0,9387	1,4213
$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$	Бензоин	212,248	137	344	1,310	–
	4-Гидроксиацетофенон	136,15	110,3	147–48	1,109[e]	1,5577[e]

[a] При 100 °С. [b] При 19 °С. [c] $[\alpha]_D^{20}$ +14 (вода). [d] При 16 °С. [e] Значение d_{20}^{20}. [f] При 109 °С.

$$HOCH_2CHO + 2C_6H_5NHNH_2 \rightarrow (C_6H_5NHN{=}CH)_2$$

В твердом состоянии 1,2-гидроксиальдегиды, способные к енолизации, димеризуются; в р-ре наблюдается равновесие между пяти- и шестичленными циклич. димерами:



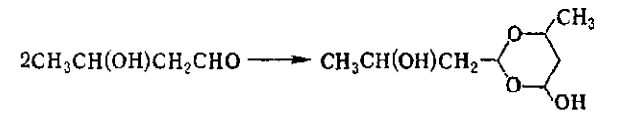
Аналогично ведут себя 1,2-гидроксикетоны. Под действием к-т 1,2-гидроксиальдегиды и 1,2-гидроксикетоны превращ. друг в друга, напр.:

$$C_6H_5CH_2CH(OH)CHO \rightleftarrows C_6H_5CH_2C(OH){=}CHOH \rightleftarrows C_6H_5CH_2COCH_2OH$$

1,2-Гидроксиальдегиды с третичной группой ОН в присут. $Cu(OH)_2$ образуют карбоновую к-ту и 1,2-гидроксикетон:

$$2RR'C(OH)CHO \xrightarrow{Cu(OH)_2} RR'CHCOOH + RCOCH(OH)R'$$

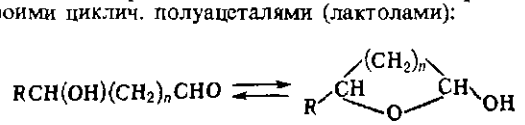
1,3-Гидроксиальдегиды (альдоли) также склонны к димеризации; напр., 3-гидроксибутаналь образует шестичленный циклич. димер:



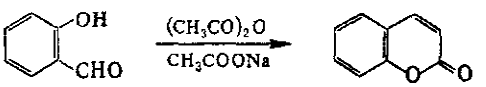
При нагр. в присут. к-т 1,3-гидроксиальдегиды дегидратируются, напр.:

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{t} CH_3CH{=}CHCHO$$

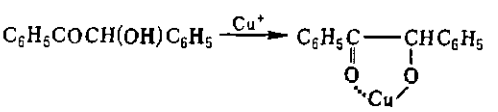
1,4 и 1,5-Гидроксиальдегиды находятся в равновесии со своими циклич. полуацеталями (лактолами):



В ароматич. гидроксиальдегидах благодаря введению группы ОН реакц. способность группы СНО понижена. Так, 4-гидроксибензальдегид устойчив на воздухе в отличие от бензальдегида. Характерная особенность гидроксибензальдегидов и их производных – способность образовывать гетероциклич. соед., напр.:



1,2-Гидроксикетоны (ацилоины) способны к кетоенольной таутомерии и образованию хелатных соед.:



К 1,3-гидроксикетонам м. б. отнесен *ацетилацетон*, к-рый в нек-рых р-рителях содержит до 92% енольной формы, и гексафторацетилацетон, существующий исключительно в виде енола $CF_3C(OH){=}CHCOCF_3$.

О. и о. получают восстановлением дикарбонильных соед. (р-ции 1, 2) или эфиров дикарбоновых к-т (3), гидролизом галогенсодержащих карбонильных соед. (4), ацилоиновой (5), бензоиновой (6) или альдольной конденсацией (7):

$$HCOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{[H]} HCO(CH_2)_3OH \quad (1)$$

$$RCOCOR \xrightarrow{[H]} RCOC(OH)R \quad (2)$$

$$ROC(O)(CH_2)_nCOOR \rightarrow HO(CH_2)_{n+1}CHO \quad (3)$$

$$CH_3COCH_2Cl + H_2O \rightarrow CH_3COCH_2OH + HCl \quad (4)$$

$$2RCOOR' \xrightarrow[-2R'ONa]{Na} RCOCH(OH)R \quad (5)$$

$$2C_6H_5CHO \xrightarrow{CN^-} C_6H_5COCH(OH)C_6H_5 \quad (6)$$

$$CH_3CHO + CH_3CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CH(OH)CH_2CHO \quad (7)$$

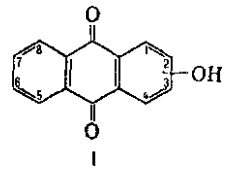
Ароматические О. и о. получают введением группы RCO в ароматич. цикл, напр. по р-циям Фриделя–Крафтса, Раймера–Тимана, Гаттермана, Гаттермана–Коха, Хёша, Фриса и Даффа.

О. и о. используют для синтеза лек. и душистых в-в, в качестве фунгицидов, протравителей древесины, стабилизаторов для белков и полигидроксисоединений, реагентов в аналит. химии и др. Гидроксилсодержащие производные бензохинона, нафтохинона и антрахинона применяют в качестве красителей. О полигидроксиальдегидах и полигидроксикетонах см. *Моносахариды*.

Лит.: Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы, пер. с англ., ч. 2, М., 1973; Робертс Д. Д., Касерио М. К., Основы органической химии, пер. с англ., т. 2, М., 1978; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982; Темникова Т. И., Семенова С. Н., Молекулярные перегруппировки в органической химии, Л., 1983.

С. К. Смирнов.

ОКСИАНТРАХИНОНЫ (гидроксиантрахиноны), производные антрахинона, содержащие в молекуле одну или неск. гидроксильных групп. Практич. значение имеют 1- и 2-О.



I

(ф-ла I), дигидроксиантрахиноны – *ализарин* и *хинизарин*, а также мн. полигидроксиантрахиноны. О.– кристаллы от желтого до красного и коричневого цвета (см. табл.); раств. в ледяной CH_3COOH, этаноле, диэтиловом эфире, пиридине, ароматич. углеводородах, мало или практически не раств. в воде.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ

Положение групп OH в ядре антрахинона	Тривиальное назв.	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С
1	Эритрооксиантрахинон	224,2	194–195	Возгоняется
2	–	224,2	306	То же
1,2	Ализарин	240,2	289	430
1,4	Хинизарин	240,2	202	450 (с разл.)
1,5	Антраруфин	240,2	280	Возгоняется
1,8	Хризазин	240,2	193	Разлагается
2,6	Антрафлавин	240,2	>360	Возгоняется
1,2,3	Антрагаллол	256,2	313–4	290 (с возг.)
1,2,4	Пурпурин	256,2	259	Возгоняется
1,2,6	Флавопурпурин	256,2	360	459
1,2,7	Антрапурпурин	256,2	374	462
1,2,5,8	Хинализарин	272,2	313–16	Возгоняется
1,4,5,8	–	272,2	350	То же
1,2,4,5,8	Ализаринцианин R	288,2	–	–«–
1,2,3,5,6,7	Руфигалловая к-та	304,2	–	–
1,2,4,5,6,8	Ализаринцианин WRR	304,2	–	–

Большинство О. и их производных найдены в природе в своб. состоянии или в виде гликозидов в насекомых, грибах, лишайниках, корнях растений; напр., пурпурин, как и ализарин, с древнейших времен извлекают из корней краппа семейства марены красильной (Rubia tinctorum и др. виды), кермес (кермесовая к-та; ф-ла II) и кошениль (карминовая к-та; III) – из неск. видов насекомых (Coccus ilicis и др.) подотряда кокцидовых из группы червецов.

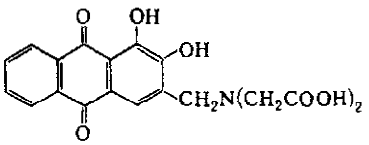
II

III

Для 1-О. характерно наличие внутримол. водородной связи между атомом Н гидроксигруппы и атомом О карбонильной группы, что является причиной его более низкой реакц. способности по сравнению с др. О.

1-О. при галогенировании $SOCl_2$ в нитробензоле превращ. в 1-гидрокси-4-хлорантрахинон, а в присут. I_2 – в 2,4-дихлорантрахинон. При бромировании Br_2 1-О. образует 2,4-дибром-, а 2-О.– 1,3-дибромпроизводное. Нитрование 1-О. приводит к смеси 2- и 4-нитропроизводных. Пром. значение имеет нитрование 1,5- и 1,8-дигидроксиантрахинонов, приводящее к динитропроизводным – полупродуктам в произ-ве синих дисперсных красителей. Сульфирование 1-О. протекает преим. в положение 2, сульфирование 2-О.– в положение 3; 1,5-дигидроксиантрахинон при 135 °С сульфируется до 2,6-дисульфопроизводного. Сульфогруппа в положении 2 в сильнощелочной среде легко может обмениваться на гидроксиметильную группу; в слабощелочной среде преобладает замена группы OH на атом Н.

Р-ция ализарина с CH_2O и иминодиуксусной к-той протекает с образованием ализарин-комплексона ф-лы IV – реагента для фотометрич. определения F, Cu, Ca, Ba, Co, Hg, РЗЭ и др. элементов; взаимод. хинизарина с параформом и пиперидином в ДМФА – с образованием 2-пиперидинометил-1,4-дигидроксиантрахинона – промежут. продукта в синтезе катионных красителей.



IV

Пурпурин при нагр. с анилином образует 2-анилино-1,4-дигидроксиантрахинон, к-рый после обработки H_3BO_3 при 160 °С с послед. сульфированием превращ. в протравной краситель для шерсти.

При восстановлении $Na_2S_2O_4$ в водно-щелочной среде многие О. превращ. в гидроксиантрагидрохиноны (лейкосоединения), обладающие высоким сродством к разл. волокнам и применяемые гл. обр. в кубовом крашении (см. *Антрахиноновые красители*). Лейкосоединения легко алкилируются альдегидами, при взаимод. с NH_3, аминами и этаноламином замещают гидроксил на группу NH_2.

В пром-сти 1-О., 1,5-, 1,8- и 2,6-дигидроксиантрахиноны получают методом известкового плава, нагревая соответствующий сульфонат в автоклаве с суспензией $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$ и окислителем ($NaNO_3$, хлорная известь) при 210–230 °С и 2 МПа в течение 10–15 ч.

1-О.– исходный продукт в синтезе замещенных антрахинонов, 1,8- и 1,4-дигидроксиантрахиноны – промежут. продукты в синтезе разл. фармацевтич. препаратов – антибиотиков антрациклинов, проявляющих противоопухолевую активность, противовоспалит. и слабит. ср-в, а также красителей.

Пурпурин получают окислением ализарина MnO_2 или конденсацией фталевого ангидрида с гидрохиноном с послед. окислением образующегося хинизарина MnO_2; исходное сырье для получения протравного красителя для шерсти. Флавопурпурин и антрапурпурин синтезируют окислит. щелочным плавлением 2,6- и 2,7-антрахинондисульфокислот соотв.; применяют в качестве красителя в ситцепечатании. Антрагаллол (с примесью 1,2,3,5,6,7-гексагидропроизводного) получают, нагревая смесь бензойной и 3,4,5-тригидроксибензойной к-ты с конц. H_2SO_4 или разб. олеумом; в пром-сти – краситель антраценовый коричневый FF, или ализариновый коричневый для крашения хлопка.

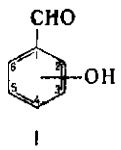
Хинализарин синтезируют обработкой ализарина 70–80%-ным олеумом в присут. H_3BO_3 при 25–30 °С с послед. гидролизом (р-ция Бона–Шмидта); пром. краситель для хлопка, реагент в аналит. химии.

1,2,4,5,6,8-Гексагидроантрахинон – пром. краситель антраценовый синий R, или ализаринцианин WRR, получают при нагр. 1,5-дигидроксиантрахинона с дымящей H_2SO_4; применяют для окрашивания шерсти в синий цвет по хромовой протраве.

Лит.: Горелик М. В., Химия антрахинонов и их производных, М., 1983.

С. И. Диденко.

ОКСИБЕ́НЗАЛЬДЕГИ́ДЫ (гидроксибензальдегиды), соед. общей ф-лы $OHCC_6H_{4-n}(OH)_n$. Наиб. практич. значение имеют моногидроксипроизводные ф-лы I – 2-О. (*салициловый альдегид*), 3- и 4-О. (мол. м. 122,13). 3- и 4-О. – бесцв. кристаллы (см. табл.), раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, плохо – в воде, не раств. в лигроине.



I

О. обладают св-вами *альдегидов* и *фенолов*. Реакц. способность альдегидной группы в О. ниже, чем у бензальдегида. Так, О. восстанавливают аммиачный р-р Ag, но не восстанавливают реактив Фелинга; на воздухе не подвергаются автоокислению.

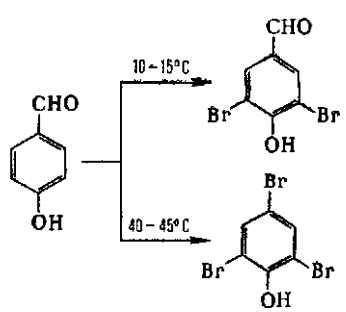
СВОЙСТВА ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Показатель	3-О	4-О.
Т пл., °С	108	117–118,5
Т кип., °С	240	Возгоняется
d_4^t	$1,129^{117}$	$1,129^{130}$
γ, Н/м	$41,7 \cdot 10^{-3}$	$44,4 \cdot 10^{-3}$
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	−3304,6	−3321,4
μ, Кл·м	–	$14,11 \cdot 10^{-30}$ (диоксан)

3-О. при кипячении на воздухе с 33%-ным р-ром NaOH окисляется в 3-гидроксибензойную к-ту. 4-О. при длит. нагревании в тех же условиях не изменяется; при сплавлении с KOH образует 4-гидроксибензойную к-ту, под действием NaOH и H_2O_2 окисляется в гидрохинон.

3-О. восстанавливается амальгамой Na до 3-гидроксибензилового спирта, 4-О. – электролитически в CH_3COOH в присут. CH_3COONa до 4-гидроксибензилового спирта. При многодневном кипячении с Zn в CH_3COOH 4-О. превращ. в *п*-крезол.

3-О. бромируется в $CHCl_3$ одним эквивалентом Br_2 в смесь 4- и 6-бром-3-гидроксибензальдегидов, в CCl_4 – только в 6-бром-3-гидроксибензальдегид; с двумя эквивалентами Br_2 в $CHCl_3$ образуется 4,6-дибром-3-гидроксибензальдегид, с тремя – 2,4,6-трибром-3-гидроксибензальдегид. 4-О. бромируется Br_2 в водном р-ре по двум направлениям:



При кипячении 3-О. с CH_3I в CH_3OH при 100 °С в запаянном сосуде образуется 3-метоксибензальдегид, при кипячении 4-О. с CH_3I и CH_3ONa – *анисовый альдегид*.

В природе 4-О. содержится в лигнине нек-рых мхов.

В пром-сти 3-О. получают восстановлением 3-нитробензальдегида с послед. диазотированием и гидролизом диазосоли, 4-О. – взаимод. фенола с 1,1-дихлордиметиловым эфиром в присут. $AlCl_3$.

3-О. синтезируют также восстановлением 3-гидроксибензойной к-ты амальгамой Na в слабокислом р-ре, 4-О. – деметилированием анисового альдегида в присут. гидрохлорида пиридина.

О. – промежут. продукты в синтезе триарилметановых красителей (3-О.), противоорсельных красителей для фотографии (4-О.), нек-рых лек. препаратов и душистых в-в.

Лит.: Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 8, Weinheim, 1974, S. 343–51.

Н. Н. Артамонова.

ОКСИБЕНЗО́ЙНЫЕ КИСЛО́ТЫ (гидроксибензойные к-ты), соед. общей ф-лы $HOOCC_6H_{4-n}(OH)_n$ (табл. 1).

О 2-гидроксибензойной к-те см. *Салициловая кислота.*

Взаимное расположение карбоксильной и гидроксильных групп оказывает сильное влияние на кислотность О. к. Особенно сильно это выражено для групп, находящихся в *орто*-положении относительно друг друга, что определяется наличием сильной внутримол. водородной связи. С одним эквивалентом щелочи О. к. образуют соли по карбоксильной группе, с избытком – также и фенолят. О. к. легко декарбоксилируются; так, для 2- и 4-О. этот процесс протекает при их нагревании выше т-ры плавления или с сильными к-тами, для 2,4- и 2,6-дигидроксибензойных к-т – при кипячении их водных р-ров. По группе COOH О. к. этерифицируются спиртами в присут. кислотных катализаторов (HCl, H_2SO_4). Полные эфиры (по группам COOH и OH) получают действием алкилгалогенидов или диалкилсульфатов на соли О. к. со щелочными металлами, хлорангидриды – действием PCl_3 или $SOCl_2$. Гидрирование О. к. (кат. – Pt, 50–60 °С) идет до гексагидропроизводных, восстановление амальгамой Na – до соответствующих гидроксибензальдегидов.

Электроф. замещение (нитрование, сульфирование, галогенирование) О. к. происходит в *орто*- или *пара*-положение к группе OH; напр., 3-гидроксибензойная к-та под действием Cl_2 в CH_3COOH превращ. в 2- и 6-хлорпроизводные, под

Табл. 1 – СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Положение групп OH	Тривиальное назв.	Т пл., °С	d_4^{20}	pK (20°С, вода)		Р-римость в воде, % по массе (25 °С)
				pK_1	pK_2	
	Моногидроксибензойные к-ты (мол. м. 138,1)					
2	Салициловая к-та	159,5	1,443	2,7	7,5	1,80
3	–	203	1,484 (25 °С)	4,10	9,9	1,07
4	–	216,3	1,482 (25 °С)	4,60	9,3	0,49 (20 °С)
	Дигидроксибензойные к-ты (мол. м. 154,1)					
2,3	Пирокатеховая к-та	204	1,542	2,8	10,1	–
2,4	β-Резорциловая к-та	227	–	3,3	9,12 (4-OH)*	0,57
2,5	Гентизиновая к-та	205	–	3,1	10,2	2,10
2,6	γ-Резорциловая к-та	167	–	1,05	–	2,80
3,4	Пирокатехиновая к-та	200–2 (с разл.)	1,542	4,52	7,22**	
3,5	α-Резорциловая к-та	238–240	–	4,1	6,76**	10,10
	Тригидроксибензойные к-ты (мол. м. 170,1)					
2,3,4	Пирогаллолова я к-та	207–8 (с разл.)	–	–	–	
2,3,5	Оксигидрохиноновая к-та	234,5–235	–	–	–	–
2,4,5	–	217–218 (с разл.)	–	–	–	–
2,4,6	Флороглюциновая к-та	100 (с разл.)	–	–	–	–
3,4,5	Галловая к-та	240 (с разл.)	1,694 (4 °С)	4,40	9,14	1,16
2,3,6	–	185,5–190 (с разл.)	–	–	–	–

* pK_3 15,6 (2-OH). ** В 80%-ном 2-метоксиэтаноле.

действием Br_2 в CH_3COOH – в 4-бромпроизводное. 2,3-Дигидроксибензойная к-та при бромировании декарбоксилируется, образуя тетрабромпирокатехин; 2,4-дигидроксибензойная к-та при сульфировании конц. H_2SO_4 (100 °С) с послед. бромированием превращ. в 2,4,6-трибромрезорцин.

Тригидроксибензойные к-ты при нагр. легко декарбоксилируются; напр., 2,4,6-тригидроксибензойная к-та превращ. в диангидрид – краситель флоротаннинрот, применяемый при крашении кожи (см. также *Галловая кислота*).

О. к. с гидроксильными группами в *орто-* или *пара*-положении к группе COOH получают карбоксилированием соответствующих фенолятов щелочных металлов под действием CO_2 при 120–220 °С и 0,5–1,2 МПа (р-ция Кольбе–Шмитта). При использовании фенолятов Na и Li осн. продукт р-ции – *орто*-изомер, фенолята К – *пара*-изомер; так, 4-гидроксибензойную к-ту получают карбоксилированием фенолята К (220 °С, 0,4–0,5 МПа) с выходом 80%.

3-Гидроксибензойную к-ту получают щелочным плавлением Na-соли 3-карбоксибензолсульфокислоты (210–220 °С) или окислением 3-гидроксибензальдегида O_2 воздуха в водно-щелочной среде, а также исходя из эфира 3-нитробензойной к-ты, через стадии гидрирования (кат. – Ni-Ренея), диазотирования образующегося эфира аминокислоты и разложения соли диазония разб. H_2SO_4 (100 °С).

Дигидроксибензойные к-ты обычно получают карбоксилированием соответствующих фенолятов CO_2 в водном р-ре Na_2CO_3. 3,4-Дигидроксибензойную к-ту синтезируют также щелочным омылением 3-хлор- или 3-бром-4-гидроксибензойной к-ты под действием KOH (кат. – порошок Cu, 190–200 °С) или окислением ванилина Ag_2O. Щелочным плавлением 5-карбокси-1,3-бензолдисульфокислоты при 220–250° получают 3,5-дигидроксибензойную к-ту.

Тригидроксибензойные к-ты в виде сложных эфиров содержатся в *таннинах* листьев чая, плодов граната, чернильных орешков, дубовой коры; выделяют их щелочным или ферментативным гидролизом. Синтезируют гл. обр. карбоксилированием соответствующих тригидроксибензолов в водном р-ре $KHCO_3$. 2,3,5-Тригидроксибензойную к-ту получают также окислением 2-гидроксибензойной или 3,5-дигидроксибензойной к-ты $K_2S_2O_8$ в водной щелочи.

Цветные р-ции: с $FeCl_3$ 3,4,5-тригидроксибензойная к-та дает сине-черное окрашивание, 2,3,4-тригидроксибензойная – фиолетовое.

Табл. 2. – **СВОЙСТВА ЭФИРОВ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ** HOC_6H_4COOR

Показатель	R				
	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	$CH_2C_6H_5$
Мол. м.	152.14	166.17	180,2	194,22	228,24
Т. пл., °С	131	[illegible]	97	70	111
Р-римость, % по массе					
вода (25 °С)	0,25	[illegible]	0,05	0,02	0,006
вода (80 °С)	2,0	[illegible]	0,30	0,15	0,09
этанол	34,2	[illegible]	48,6	67,7	44,1
ацетон	39,0	[illegible]	51,2	70,6	50,5
бензол	0,7	[illegible]	2,9	28,6	2,5
Бактериостатич. активность*	3,8	[illegible]	17,0	32,0	109,0

* Для фенола принята равной единице

О. – промежут. продукты при синтезе красителей, фармацевтич. препаратов, фотографич. материалов, косметич. ср-в. Эфиры 3-гидрокси-, 4-гидрокси- и 3,4-дигидроксибензойных к-т обладают бактерицидными св-вами и применяются в качестве консервантов для пищ. продуктов. Наиб. применение находят эфиры 4-гидроксибензойной к-ты (табл. 2). 2,5-Дигидроксибензойная к-та обладает противоревматич. действием.

Лит.: Ullmanns Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 13, Weinheim, 1977, S. 163–68.

Н. Б. Карпова.

ОКСИДАЦИО́ННЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, бесцв. или слабоокрашенные ароматич. амины, аминогидрокси- и гидроксисоединения, из к-рых при крашении под действием окислителей (окислит. крашение) образуются цветные соед. непосредственно на окрашиваемом материале, закрепляющиеся в его порах вследствие своей нерастворимости. Окисление производят преим. H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $NaClO_3$ при 20–30 °С. О. к. легко окисляются даже при комнатной т-ре и в растворенном виде легко проникают в волос меха; могут образовывать достаточно прочные окраски от желтых до черных цветов, характерные для естеств. окраски меха разл. животных.

Наиб. интенсивные цвета получаются при окислении аминов и аминогидроксисоед., амино- или гидроксигруппы к-рых находятся по отношению друг к другу в *пара*-положениях. Наличие группы NO_2 в ядре способствует получению более желтых тонов; интенсивность цвета возрастает в присут. атома хлора в *пара*-положении к амино- или гидроксигруппе. Присутствие сульфогруппы в молекуле снижает красящую способность красителя, поэтому сульфопроизводные как О. к. используют редко.

О. к. применяют в осн. для *крашения меха*, однако из-за токсичности и сложного процесса крашения из меховой пром-сти они стали вытесняться *катионными красителями*. По этой же причине их ограниченно используют для *крашения древесины*, неск. более широко – в произ-ве препаратов для крашения волос, представляющих собой смеси О. к. и вспомогат. в-в (использование О. к. в косметич. целях строго регламентировано санитарными органами).

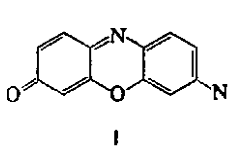
В соответствии с принятой в СССР техн. классификацией по осн. области применения О. к. входят в группу красителей для меха и в их названии к обозначению цвета добавляют слова «для меха», напр.: черный для меха Д, коричневый для меха Т; буквы связаны с хим. строением соед. (напр., Т – толуилендиамин, Д – диамин, ДА – диаминоанизол, А – аминофенол, Н – нитро). За рубежом наиб. известны след. торговые назв.: нако (Германия), фурамины (Великобритания). По фирменному назв. О. к. «урзолы», производившихся в ГДР, окислит. крашение часто наз. урзольным.

Из выпускаемых в пром-сти О. к. наиб. значение имеют: черный для меха Д (1,4-фенилендиамин), коричневый для меха Т (2,4-толуилендиамин), коричневый для меха А (1,4-аминофеиол), желтый для меха Н (2-амино-4-нитрофенол), серый для меха ДА (2,4-диаминоанизол), коричневый для меха (1,3-аминофенол). Реже используют *нафтолы* и *аминонафтолы*, а в красках для волос – диаминопиридины. При окислении диаминов и аминофенолов образуются красители азиновой, оксазиновой, индаминовой и индофенольной структур, отличающиеся недостаточной светопрочностью. Для получения более светопрочных окрасок применяют смеси О. к. с ди- или тригидроксибензолами, а крашение ведут в присут. металлич. протрав (солей металлов, напр. Cr, Fe, Cu), способных к комплексообразованию. В качестве гидроксисоед. используют гл. обр. пирокатехин и резорцин, реже (особенно в препаратах для окраски волос) – *пирогаллол*, гидроксигидрохинон и флороглюцин; см. также *Аминофенолы, Толуилендиамины, Триоксибензолы, Фенилендиамины*.

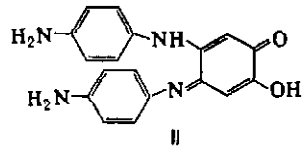
За рубежом О. к. выпускают как в виде индивидуальных соед., так и в виде сплавов и смесей, напр. 1,4-фенилендиамина с резорцином (66:34) или пирокатехином (80:20).

Наиб. полно изучено окислит. крашение анилином с образованием *анилинового черного* (т. наз. черноанилиновое крашение). В результате р-ции О. к. с гидроксисоединениями образуются сложные смеси продуктов, простейшими в к-рых при использовании, напр., *п*-фенилендиамина с резорцином или пирокатехином являются соотв. производные оксазина (I) и индоанилина (II). При крашении в присут. протрав образуются комплексы в результате взаимод. металла с гидроксильными, карбонильными, аминогруппами продуктов окисления и функц. группами кератина волоса

меха. Для крашения часто используют смеси нескольких О. к.



I



II

Лит.: Корбетт Д. Ф., в кн.: Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 6, Л., 1977, с. 420–56; Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, Л., 1980; Чацкий П. И., Технология крашения меха и шубной овчины, М., 1980; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984. *Б. Р. Фейгельсон.*

ОКСИДИ́РОВАНИЕ, создание оксидной пленки на пов-сти изделия или заготовки в результате окислит.-восстановит. р-ции. О. преим. используют для получения защитных и декоративных покрытий, а также для формирования диэлектрич. слоев. Различают термич., хим., электрохим. (или анодные) и плазменные методы О.

Термическое О. обычно осуществляют при нагр. изделий в атмосфере, содержащей O_2 или водяной пар. Напр., термическое О. железа и низколегир. сталей, называемое воронением, проводят в печах, нагретых до 300–350 °С, или при непосредств. нагревании изделий на воздухе, добиваясь необходимого цвета обрабатываемой пов-сти. Легир. стали термически оксидируют при более высокой т-ре (400–700 °С) в течение 50–60 мин. Магнитные железоникелевые сплавы (пермаллои) оксидируют при 400–800 °С в течение 30–90 мин. Термическое О.– одна из важнейших операций *планарной технологии*; создаваемые диэлектрич. пленки защищают готовые полупроводниковые структуры от внеш. воздействий, изолируют активные области дискретных полупроводниковых приборов и интегральных схем. Наиб. часто термическое О. применяют при изготовлении кремниевых структур. При этом Si окисляется на глубину ок. 1 мкм при 700–1200 °С. С нач. 80-х гг. в произ-ве кремниевых больших интегральных схем О. проводят при повышенном (до 10^7 Па) давлении O_2 или водяного пара (термокомпрессионное О.).

При химическом О. изделия обрабатывают р-рами или расплавами окислителей (нитратов, хроматов и др.). Химическое О. используют для пассивации металлич. пов-стей с целью защиты их от коррозии, а также для нанесения декоративных покрытий на черные и цветные металлы и сплавы. В произ-ве электровакуумных приборов его применяют для чернения масок цветных кинескопов и др. деталей с целью получения пов-сти с низким коэф. отражения света и высоким коэф. теплового излучения. Химическое О. черных металлов проводят в кислотных или щелочных составах при 30–100 °С. Обычно используют смеси соляной, азотной или ортофосфорной к-т с добавками соед. Mn, $Ca(NO_3)_2$ и др. Щелочное О. проводят в р-ре щелочи с добавками окислителей при 30–180 °С. Оксидные пленки на пов-сти черных металлов получают также в расплавах, состоящих из щелочи, $NaNO_3$ и $NaNO_2$, MnO_2 при 250–300 °С. После О. изделия промывают, сушат и иногда подвергают обработке в окислителях ($K_2Cr_2O_7$) или промасливают.

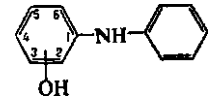
Химическое О. применяют для обработки нек-рых цветных металлов. Наиб. широко распространено химическое О. изделий из магния и его сплавов в р-рах на основе $K_2Cr_2O_7$. Медные или медненные изделия окисляют в составах, содержащих NaOH и $K_2S_2O_8$. Иногда химическое О. используют для О. алюминия и сплавов на его основе (дуралюминов). В состав р-ра входят H_3PO_4, CrO_3 и фториды. Однако по качеству оксидные пленки, полученные химическим О., уступают пленкам, нанесенным методом анодирования.

Электрохимическое О., или анодное О. (анодирование; см. *Электрохимическая обработка металлов*), деталей проводят в жидких (жидкостное О.), реже в твердых электролитах. Пов-сть окисляемого материала имеет положит. потенциал. Жидкостное О. в водных и неводных р-рах электролита применяют для получения защитных, декоративных покрытий и диэлектрич. слоев на пов-сти металлов, сплавов и полупроводниковых материалов при изготовлении приборов со структурами металл–диэлектрик–полупроводник и СВЧ интегральных схем, оксидных конденсаторов, коммутац. плат на основе алюминия и др. Наиб. широко анодное О. используют для нанесения оксидных слоев на конструкции из Al и его сплавов. При этом получают защитные (толщиной 0,3–15 мкм), износостойкие и электроизоляционные (2–300 мкм), цветные и эматаль-покрытия (эмалеподобные), а также тонкослойные (0,1–0,4 мкм) оксидные пленки. Для образования толстых оксидных слоев применяют в осн. р-ры H_2SO_4 и CrO_3. Тонкие оксидные пленки получают в р-рах на основе H_3PO_4 и H_3BO_3. Цветное анодирование проводят в р-рах, содержащих орг. к-ты (щавелевую, малеиновую, сульфосалициловую и др.). Эматаль-покрытия получают в электролитах, содержащих, как правило, CrO_3. Анодирование магния и его сплавов осуществляют в р-рах, содержащих NaOH, фториды, хроматы металлов. Анодное О. стали проводят в р-рах щелочи или CrO_3. Методы анодного О. получают распространение в полупроводниковой технологии, особенно для получения оксидных слоев на полупроводниках типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ и т. п.

Плазменное О. проводят в кислородсодержащей низкотемпературной плазме, образуемой с помощью разрядов постоянного тока, ВЧ и СВЧ разрядов. Таким способом получают оксидные слои на пов-сти кремния, полупроводниковых соед. типа $A^{III}B^{V}$ при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных схем, при создании туннельных переходов на основе пленок Nb и Pb в криоэлектронных интегральных схемах, а также для повышения светочувствительности серебряно-цезиевых фотокатодов. Разновидность плазменного О.– ионно-плазменное О., проводимое в высокотемпературной кислородсодержащей плазме СВЧ или дугового разряда в вакууме (ок. 1 Па) и т-ре обрабатываемой пов-сти не выше 430 °С. При таком способе О. ионы плазмы достигают пов-сти изделия с энергиями, достаточными для их проникновения в поверхностный слой и частичного его распыления. Качество оксидных пленок, полученных этим методом, сравнимо с качеством пленок, выращенных при термическом О., а по нек-рым параметрам превосходит их.

Лит.: Донован Р.-П., Смит А.-М., Берри Б.-М., Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия–эпитаксия, пер. с англ., М., 1969; Лайнер В. И., Защитные покрытия металлов, М., 1974; Технология тонких пленок. Справочник, пер. с англ., т. 1–2, М., 1977; Справочник по электрохимии, под ред. Л. М. Сухотина, Л., 1981. *Ю. Н. Ивлиев.*

ОКСИДИФЕНИЛАМИ́НЫ (гидроксидифениламины), мол. м. 185,22. Различают 2-, 3- и 4-Н. Все Н.– бесцв. кристаллы (см. табл.); хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, плохо – в воде.



О. обладают св-вами *фенолов* и вторичных ароматич. *аминов*. При обработке CO_2 при повыш. т-ре О. карбоксилируются в положение, соседнее с группой ОН. При взаимод. с уксусным ангидридом ацетилируются по аминогруппе, с бензоилхлоридом в пиридине бензоилируются по гидроксигруппе.

В пром-сти находят применение 3- и 4-О. Первые получают нагреванием 3-аминофенола с гидрохлоридом анилина при 210–215 °С, вторые – конденсацией 4-аминофенола с анилином при 170–200 °С в присут. NH_4Cl.

Др. способы синтеза О.: 2-О. получают нагреванием пирокатехина с анилином при 180 °С в присут. $CaCl_2$ в атмосфере CO_2 или нагреванием 2-аминофенола с бромбензолом в присут. CuI; 3-О. – нагреванием резорцина с анилином в

СВОЙСТВА ГИДРОКСИДИФЕНИЛАМИНОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	μ, Кл·м (бензол, 20 °С)
2-О.	69–70	180–189/20 мм рт. ст.	–
3-О.	81	340	$6{,}64 \cdot 10^{-30}$
4-О.	73	330	$6{,}54 \cdot 10^{-30}$

присут. $CaCl_2$; 4-О.– взаимод. гидрохинона с анилином при 240 °С в присут. сульфаниловой к-ты или при 180–186 °С в присут. $ZnCl_2$, а также нагреванием бромбензола с 4-аминофенолом в присут. соединений Cu.

3-О.– исходное сырье в произ-вс азо- и оксазиновых красителей. 4-О.– антиоксидант для бензина и трансформаторного масла, т. всп. 192 °С; ПДК 0,5 мг/м^3. *Н. Н. Артамонова.*

ОКСИДОРЕДУКТА́ЗЫ, класс ферментов, катализирующих обратимые окислит.-восстановит. р-ции, в к-рых происходит перенос восстановит. эквивалентов (двух атомов Н, двух электронов или гидрид-иона H^-) от восстановителя (специфич. субстрат р-ции) к окислителю (относительно неспецифич. субстрат), напр.:

$$AH_2 + B \rightleftarrows A + BH_2$$

AH_2 – восстановитель, B – окислитель

Подклассы О. (их 17) сформированы по типу окисляемого в-ва (восстановителя), подподклассы – по типу окислителя (акцептора восстановит. эквивалента). О. всех подподклассов, для к-рых акцептором служит не O_2, а любое др. соед., наз. дегидрогеназами, или редуктазами, если акцептор O_2 – оксидазами. В тех случаях, когда атом О включается в состав субстрата, ферменты наз. оксигеназами (при включении в молекулу одного атома О монооксигеназами, двух атомов О – диоксигеназами), если атом О включается в виде группы ОН – гидроксилазами.

К О. относится большая группа ферментов (ок. 20% от общего их числа). Многие О. (ок. 170 ферментов) в качестве акцепторов используют никотинамидные коферменты (см. *Ниацин*) – никотинамидадениндинуклеотид (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ). Эти дегидрогеназы (напр., *альдегиддегидрогеназа, малатдегидрогеназа*) выполняют важные ф-ции, участвуя в *гликолизе, дыхании, брожении*, а также на начальном этапе окислит. распада аминокислот при деградации белков. Нек-рые дегидрогеназы аминокислот (напр., *глутаматдегидрогеназа*) могут катализировать синтез аминокислот, участвуя в ассимиляции NH_3 микроорганизмами и растениями. Считается, что восстановит. эквиваленты от восстановленного НАД (т. е. от НАДН) переносятся в клетке на O_2 через дыхат. цепь переноса электронов (см. *Окислительное фосфорилирование*), где своб. энергия этих эквивалентов расходуется для запасания энергии в виде макроэргич. связи АТФ; восстановит. эквиваленты НАДФН расходуются для биосинтетич. целей.

Ряд дегидрогеназ в качестве акцептора содержит химически прочно связанный с ферментом флавинмононуклеотид или флавинадениндинуклеотид (соотв. ФМН и ФАД; см. *Рибофлавин*). В таких флавопротеидах ФМН или ФАД восстанавливаются в результате окисления НАДН или НАДФН, а затем передают восстановит. эквиваленты др. компонентам цепи переноса электронов при дыхании, напр. цитохромам или непосредственно на O_2. Др. продукт р-ций, катализируемых флавопротеидными О., – H_2O_2. Ферменты, использующие H_2O_2 в качестве акцепторов восстановит. эквивалентов (напр., *каталаза*), наз. пероксидазами. (См. также *Глутатионредуктаза, Липоксигеназы, Монофенолмонооксигеназы, Нитратредуктазы, Рибонуклеозид-дифосфат-редуктазы, Сукцинатдегидрогеназа, Супероксиддисмутазы, Тетрагидрофолатдегидрогеназа, Трансгидрогеназа, Цитохром-с-оксидаза.*)

Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т. 2, М., 1982, гл. 7 и 9; Кретович В. Л., Биохимия растений, 2 изд., М., 1986. *З. С. Каган.*

ОКСИ́ДЫ, соединения элементов с кислородом. В О. степень окисления атома кислорода −2. К О. относятся все соед. элементов с кислородом, кроме содержащих атомы О, соединенные друг с другом (пероксиды, надпероксиды, озониды), и соед. фтора с кислородом (OF_2 и др.). Последние следует называть не оксидами, а фторидами кислорода, т. к. степень окисления кислорода в них положительная.

При комнатной т-ре большинство О. – твердые в-ва (CaO, Fe_2O_3 и др.), нек-рые – жидкости (H_2O, Cl_2O_7 и др.) и газы (NO, SO_2 и др.). Хим. связь в О. – ионная и ионно-ковалентная. Т-ры плавления и кипения О. понижаются с возрастанием в них доли ковалентной связи. Многим О. в твердом состоянии присущ полиморфизм. Нек-рые О. элементов III, IV, V гр. (напр., B, Si, As, P) образуют рентгеноаморфные стекла. Оксиды *s-* и *p*-элементов (напр., MgO, Al_2O_3, SiO_2) – диэлектрики, О. переходных металлов (Fe, Cr и др.) часто обладают св-вами полупроводников. Нек-рые О. – пьезоэлектрики (напр., кварц), ферромагнетики [О. Fe, Cr(IV) и др.]. Вследствие своей многочисленности, разнообразия св-в и доступности О. представляют исключительно важный класс неорг. в-в.

Большинство О. – солеобразующие; при солеобразовании, протекающем обычно при нагр. (напр., $Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3$), степени окисления элементов не изменяются. Известно неск. несолеобразующих О. (напр., NO), не вступающих в подобные р-ции. Солеобразующие О. подразделяют на основные, кислотные и амфотерные. Элемент основного О. (Li_2O, BaO и др.) при образовании соли (напр., $BaO + SO_3 \rightarrow BaSO_4$) становится катионом, элемент кислотного О. (напр., SO_3, NO_2, P_2O_5) входит в состав кислородсодержащего аниона соли. Амфотерные О. (напр., ZnO, BeO, Al_2O_3) могут реагировать и как основные О., и как кислотные, напр.:

$$Al_2O_3 + P_2O_5 \rightarrow 2AlPO_4$$
$$Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2$$

Уменьшение степени окисления элемента и увеличение радиуса его иона делает О. более основным, наоборот, увеличение степени окисления и уменьшение ионного радиуса – более кислотным (напр., MnO – основной оксид, Mn_2O_7 – кислотный). Многие О., напр. Pb_3O_4, Fe_3O_4, содержащие элемент в разных степенях окисления, являются двойными О.: $(Pb^{II}_2, Pb^{IV})O_4$, $(Fe^{II}, Fe^{III}_2)O_4$. Среди О., особенно среди О. *d*-элементов, много нестехиометрич. соединений.

О. щелочных и щел.-зем. металлов активно реагируют с водой, образуя *щелочи*, напр.: $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$; нек-рые кислотные О. – *ангидриды неорганических кислот* – активно взаимод. с водой, давая к-ты, напр.: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$. Большинство О. металлов в компактном состоянии при комнатной т-ре с водой не реагируют. Основные О. обычно быстро реагируют с к-тами в р-ре с образованием солей, напр.:

$$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$$

Восстановители (C, H_2, активные металлы, в частности Mg, Al) при нагр. восстанавливают многие О. до металла, напр.:

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$
$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$$
$$Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$$

При сильном нагревании О. с углеродом часто образуются карбиды (напр., $CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$), при хлорировании смеси О. с углем – хлориды (напр., $B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO$).

О. широко распространены в природе. В очень больших кол-вах встречаются H_2O и SiO_2. Мн. минералы являются оксидами (гематит Fe_2O_3, магнетит Fe_3O_4, касситерит SnO_2 и др.).

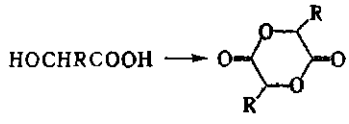
Многие О. образуются при взаимод. простых в-в с кислородом (Li_2O, CaO, La_2O_3, SO_2 и др.). О. металлов обычно получают термич. разложением гидроксидов, карбонатов, нитратов и др. солей кислородсодержащих к-т (напр., $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$), анодным окислением металлов, О. неметаллов – окислением кислородом водородсодержащих соед. неметаллов (напр., $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$). В пром-сти в больших кол-вах получают CaO, Al_2O_3, MgO, SO_3, CO, CO_2, NO и другие О. Используют О. как огнеупоры (SiO_2, MgO, Al_2O_3 и др.), адсорбенты (SiO_2 – силикагель, Al_2O_3 и др.), катализаторы (V_2O_5, Al_2O_3 и др.), в произ-ве строит. материалов, стекол, фарфора, фаянса, магн. материалов, пьезоэлектриков и др. О. металлов (Fe, Ni, Al, Sn и др.) – сырье в произ-ве металлов, О. неметаллов (напр., S, P, N) – в произ-ве соответствующих к-т.

С. И. Дракин.

ОКСИКИСЛО́ТЫ (гидроксикарбоновые к-ты, гидроксикислоты), содержат в молекуле карбоксильную и гидроксильную группы. В статье рассмотрены *алифатические О.* (см. также *Оксибензойные кислоты* и *Оксинафтойные кислоты*). В зависимости от взаимного расположения групп OH и COOH различают α-, β-, γ-, δ-О. Число групп COOH определяет основность О., а число групп OH (включая OH в COOH) – их атомность. Мн. природные О. содержат один или неск. асимметрич. атомов С и существуют в виде оптич. изомеров.

О. широко распространены в природе, их остатки входят в состав сфинголипидов животных и растений.

О. – кристаллич. в-ва, низшие О. из-за сильной гигроскопичности – густые сиропообразные жидкости, хорошо раств. в водс. Физ. св-ва нек-рых О. представлены в таблице. О. вступают в р-ции, характерные для карбоновых к-т и спиртов, обладают также специфич. св-вами. Они более сильные к-ты, чем соответствующие карбоновые. Это объясняется существованием внутримол. водородной связи между группами OH и COOH в α- и β-О.; более сильную водородную связь образует карбоксилат-анион, получающийся при диссоциации О. Повышению кислотности способствует также индуктивный эффект группы OH. α-О. при нагр. дегидратируются с образованием лактидов; α-О. с третичной группой OH при нагр. образуют кетоны и α, β-непредельные к-ты, а при окислении ($KMnO_4$, H_2CrO_4 и др.) – кетоны, напр.:



$$RCH_2CR'(OH)COOH \longrightarrow RCH_2COR' + RCH{=}CR'COOH$$

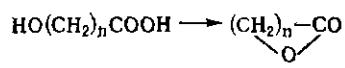
С солями нек-рых металлов, напр. Fe(III), Cu(II), α-О. дают комплексы.

β-О. при нагр. или при действии к-т дегидратируются с образованием α, β-ненасыщ. к-т, в присут. основных катализаторов претерпевают ретроальдольное разложение, напр.:

$$RR'C{=}CHCOOH \xleftarrow{H^+} RR'C(OH)CH_2COOH \xrightarrow{OH^-} RR'CO +$$

$$+ CH_3COOH$$

β-, γ- и δ-О. при нагр., а также при действии водоотнимающих агентов [$(CH_3CO)_2O$, $COCl_2$, карбодиимиды] образуют лактоны, при этом γ- и δ-О. – самопроизвольно:



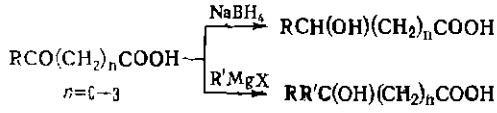
Образование лактонов с более удаленной группой OH (больше 7 атомов С в молекуле) затруднено; их получают нагреванием ω-О. в сильноразбавленных р-рах, а также активированием групп OH и COOH с промежут. образованием активных эфиров.

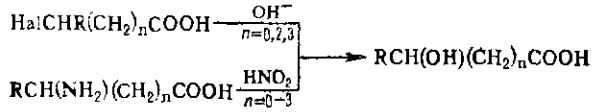
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТ

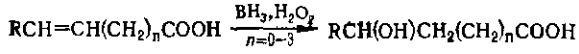
Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	$K \cdot 10^4$ (25 °С)
Гликолевая к-та $HOCH_2COOH$	76,052	80	–	1,48
Молочная к-та $HOCH(CH_3)COOH$	90,078	18	122 (14)	1,4*
Гидракриловая к-та $HOCH_2CH_2COOH$	104,104	–	–	0,3**
Ацетоновая к-та $HOC(CH_3)_2COOH$	То же	82	114 (12)	1,1
α-Гидроксимасляная к-та $HOCH(C_2H_5)COOH$	–»–	44	138 (14)	1,5*
β-Гидроксимасляная к-та $HOCH(CH_3)CH_2COOH$	–»–	–	94 (0,1)	0,4
γ-Гидроксимасляная к-та $HO(CH_2)_3COOH$	–»–	17	–	0,2
Глицериновая к-та $HOCH_2CH(OH)COOH$	106,078	134	–	2,8

* Для рацемата. ** При 30 °С.

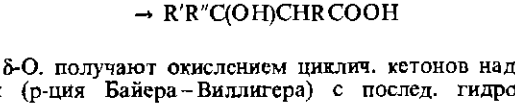
Общие методы синтеза О.: восстановление CO-группы альдегидо- и кетокислот или их взаимод. с реактивами Гриньяра; гидролиз галогензамещенных к-т или диазотирование аминокислот; присоединение воды к непредельным к-там, напр.:







α-О. получают также присоединением KCN или $LiCON(изо\text{-}C_3H_7)_2$ к альдегидам или кетонам с послед. гидролизом образующихся циангидринов (гидроксинитрилов) или амидов α-О. Для синтеза β-О. используют р-цию Реформатского, а также взаимод. дилитиевых производных карбоновых к-т с карбонильными сосд., напр.:



$$\rightarrow R'R''C(OH)CHRCOOH$$

γ- и δ-О. получают окислением циклич. кетонов надкислотами (р-ция Байера – Виллигера) с послед. гидролизом лактонов.

О. играют важную роль в биохим. процессах. *Лимонная кислота* и *яблочная кислота* – ключевые продукты цикла трикарбоновых к-т; β- и ω-О. – промежут. продукты метаболизма жирных к-т, а *молочная кислота* – метаболизма углеводов; мевалоновая к-та (3,5-дигидрокси-3-метилпентановая) – промежут. продукт синтеза стеринов.

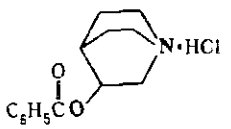
Из О. применение находят глицериновая к-та и *гликолевая кислота* – для травления и снятия ржавчины с металлич. покрытий, гликолевая к-та – также в качестве протравы при крашении; гидракриловая – в синтезе эмульгаторов; ацетоновая – как добавка к полимерам для увеличения их вязкости; γ-гидроксимасляная и ацетоновая – в синтезе лек. ср-в.

См. также *Важные кислоты. Рацинолевая кислота, Уроновые кислоты.*

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 156–95.

Д. В. Иоффе.

ОКСИЛИДИ́Н [гидрохлорид (±)-3-бензоилоксихинуклидина]. мол. м. 267.74; бесцв. кристаллы; т. пл. 246–250 °С; хорошо раств. в воде, хуже – в этаноле, практически не раств. в ацетоне, диэтиловом эфире. Получают взаимод. 3-гидроксихинуклидина с бензоилхлоридом в пиридине с послед. обработкой продукта соляной к-той в ацетоне. О. оказывает седативное и гипотензивное действие благодаря уменьшению лабильности корковых нейронов и блокированию ретикулярной формации ствола мозга. Применяют при неврозах и начальных стадиях гипертонич. болезни.



Г. Я. Шварц.

ОКСИЛИКВИ́ТЫ, см. *Бризантные взрывчатые вещества.*

***трис*-(ОКСИМЕТИЛ)АМИНОМЕТА́Н** [*трис*-(гидроксиметил)аминометан, 2-амино-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол, *трис*-(метилол)метиламин] $(HOCH_2)_3CNH_2$, мол. м. 121,14; бесцв. кристаллы; т. пл. 171–172 °С, т. кип. 219–220 °С/10 мм рт. ст.; раств. в воде (43% по массе) и этаноле.

По хим. св-вам – типичный представитель *аминоспиртов*, вступает в р-ции, характерные для первичных аминов и спиртов.

В пром-сти получают р-цией Анри из нитрометана и формальдегида с послед. гидрированием (иногда используют электрохим. восстановление) образующегося триметилолнитрометана в присут. Ni при 80–140 °С и 5–20 МПа:

$$CH_3NO_2 + 3CH_2O \rightarrow (HOCH_2)_3CNO_2 \rightarrow (HOCH_2)_3CNH_2$$

О. выделяют из реакц. смеси методами ректификации и кристаллизации.

Применяют О. в медицине и биологии в качестве терапевтич. агента с диуретич. активностью и как компонент буферных р-ров. Соли О. с жирными к-тами используют для получения эмульгаторов для масел, жиров и восков, абсорбентов кислых газов, модификаторов алкидных смол, флокулянтов, деэмульгаторов для нефтяной пром-сти. О. корродирует медь, латунь и алюминий; мало токсичен; раздражает кожу и слизистые оболочки дыхат. путей и глаз.

Лит.: The condensed chemical dictionary, ed. by G. G. Hawley, 11 ed., N. Y., 1987, p. 1195.

М. И. Якушкин.

ОКСИ́МЫ, производные альдегидов или кетонов (соотв. альдоксимы RCH=NOH или кетоксимы RR′C=NOH, где R, R′ – орг. радикалы). О. – жидкости или низкоплавкие твердые в-ва (см. табл.), хорошо раств. во многих орг. р-рителях, плохо – в холодной воде. О. альдегидов и несимметричных кетонов существуют в виде двух стереоизомерных форм, напр. для бензальдоксима *син-* (*E*, ф-ла I) и *анти-* (*Z*, II), к-рые могут существенно различаться по св-вам. Взаимные превращ. стереоизомеров осуществляются при действии к-т или при облучении.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОКСИМОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Формальдоксим CH_2=NOH	45,042		84
Ацетальдоксим CH_3CH=NOH	59,068	47	115
Бензальдоксим C_6H_5CH=NOH	121,134		
син- (*E*)		36	200
анти- (*Z*)		132	–
Глиоксим HON=CHCH=NOH	88,072	178 (с разл.)	Возгоняется
Диметилглиоксим HON=C(CH_3)C(CH_3)=NOH	116,124	246	Возгоняется
Ацетоксим $(CH_3)_2C$=NOH	121,134	61	134,8
Циклогексаноноксим	113,158	90	206–210

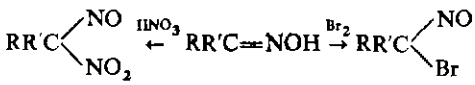
ИК спектры О. имеют 2 слабые полосы поглощения при 3650–3500 и 1690–1650 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям O—H и C=N связей соотв., и сильную полосу при 960–930 $см^{-1}$ (валентные колебания N—O-связи).

О. – слабые к-ты и очень слабые основания. При нагр. с водными р-рами к-т гидролизуются до RR′C=O и NH_2OH. Взаимодействие О. со щелочами или алкоголятами щелочных металлов приводит к солям RR′C=NOM, к-рые легко алкилируются с образованием О-алкильных производных; эти же производные получаются из О-алкилгидроксиламинов и карбонильных соед., напр.:

$$RR'C{=}NONa + R''I \rightarrow RR'C{=}NOR'' \leftarrow RR'CO + NH_2OR''$$

При алкилировании О. в отсутствие оснований образуются нитроны, при галогенировании – α-галогеннитрозопроизводные, при нитровании – псевдонитролы:

$$RR'C{=}NOH + R''I \rightarrow RR'C{=}\overset{+}{N}R''(O^-)$$



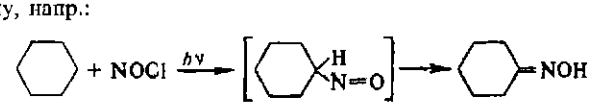
Кислотные агенты (полифосфорные к-ты, PCl_5, хлорангидриды сульфокислот и др.) превращают кетоксимы и эфиры оксимов в амиды (см. *Бекмана перегруппировка*), а альдоксимы и оксимы α-гидроксикетонов – в нитрилы, напр.:

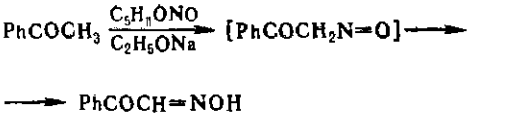
$$RR'C{=}NOH \xrightarrow{PCl_5} RC(O)NHR'$$

$$RCH{=}NOH \xrightarrow{Ac_2O} RCN + H_2O$$

О. вступают в р-ции присоединения по связи C=N: с HCN образуют гидроксиаминонитрилы RR′C(CN)NHOH, при восстановлении – N-алкилгидроксиламины и амины. Дегидрирование О. приводит к *иминоксильным радикалам* RR′C=NO·.

Получают О. обычно нагреванием карбонильного соед. с гидрохлоридом гидроксиламина в присут. эквивалентного кол-ва или избытка щелочи в водном или спиртовом р-ре; р-цию можно проводить в среде пиридина в отсутствие щелочи, а иногда и в кислой среде. О. получают также нитрозированием нек-рых углеводородов или соед., содержащих активированную метиленовую или метильную группу, напр.:





Иногда О. получают окислением первичных аминов или восстановлением нитросоед.:

$$RR'CHNH_2 + H_2O_2 \xrightarrow{\text{соли Mo}} RR'C{=}NOH$$

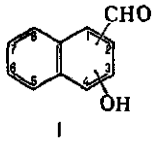
$$C_2H_5CH_2NO_2 + H_2 \xrightarrow{Cu,\,NH_3} C_2H_5CH{=}NOH$$

Образование О. используют для выделения, идентификации и количеств. определения карбонильных соединений. Нек-рые О. – аналит. реагенты, напр. *диметилглиоксим* при-

меняют для разделения и концентрирования Ni(II), Pd(II) и Re(IV), 1,2-диоксимы – для определения Ni, Co, Cu и платиновых металлов, 2,2'-фурилдиоксим [1,2-(2-фурил)этандиоидиоксим] – для определения Pd в рудах, формальдоксим – реагент для фотометрич. определения Mn(III), Ce(IV), V(V) в щелочной среде. О. применяют для получения пестицидов (напр., бутокарбоксим, бутоксикарбоксим), лек. препаратов (напр., 2-пиридинальдоксимметиодид), циклогексаноноксим – в произ-ве капролактама.

Лит.: Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., ч. 2, М., 1950, с. 288; Ниницеску К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 1, М., 1962; Органикум, пер. с нем., т. 2, М., 1979, с. 61. *Л. Г. Метников.*

ОКСИНАФТАЛЬДЕГИДЫ (гидроксинафталинкарбальдегиды, нафтолальдегиды), производные нафталина общей ф-лы $(OHC)_nC_{10}H_{8-(n+m)}(OH)_m$. О. – бесцв. или светло-желтые кристаллы (см. табл.); хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, плохо – в воде.



I

Наиб. практич. значение имеют О., содержащие в молекуле одну гидроксигруппу (ф-ла I; мол. м. 174,2), в частности 2-гидрокси-1-нафталинкарбальдегид и 1-гидрокси-2-нафталинкарбальдегид.

О. обладают св-вами *фенолов* и *альдегидов*. При нагр. в токе воздуха 2-гидрокси-1-нафталинкарбальдегид разлагается при т-ре плавления; при нагр. с CH_3I при 120 °С в спиртово-щелочном р-ре или с $(CH_3)_2SO_4$ в безводном толуоле метилируется по группе OH. Ацетильное производное 2-гидрокси-1-нафталинкарбальдегида получают при кипячении его Na-соли с уксусным ангидридом в эфирном р-ре. Нагревание с уксусным ангидридом в запаянной трубке при 180 °С в течение 2,5 ч приводит к образованию бензокумарина.

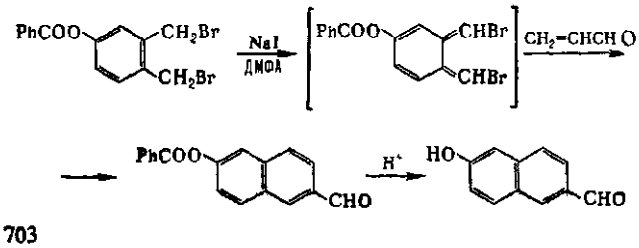
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИНАФТАЛИНКАРБАЛЬДЕГИДОВ

Положения групп		Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.
CHO	OH		
1	2	84*	161/11
1	4	181	–
1	8	85–96	–
2	3	99–100	176–178/15
2	1	59–60	–
2	4	169,5–170	–
2	6	138–142	–
1	2,6	189–190	–

* μ 11,14·10^{-30} Кл·м

В пром-сти 2-гидрокси-1-нафталинкарбальдегид получают взаимод. 2-нафтола с уротропином в присут. CH_3COOH и H_2SO_4 при 90–100 °С. Др. методы синтеза: формилирование 2-нафтола по Гаттерману (см. *Гаттермана синтез*), взаимод. 2-нафтола с $CHCl_3$ в щелочной среде.

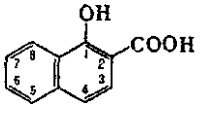
1-Гидрокси-2-нафталинкарбальдегид препаративно получают восстановлением 1-гидрокси-2-нафтойной к-ты амальгамой Na в водном р-ре в присут. H_3BO_3. 3-Гидрокси-2-нафталинкарбальдегид синтезируют ацетилированием 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты уксусным ангидридом в хлорбензоле в присут. пиридина с послед. обработкой ацетильного производного PCl_5 в ксилоле и восстановлением полученного хлорангидрида в кипящем ксилоле над Pd до 3-ацетокси-2-нафталинкарбальдегида; последний при омылении щелочью превращ. в 3-гидрокси-2-нафталинкарбальдегид. 6-Гидрокси-2-нафталинкарбальдегид м. б. получен по схеме:



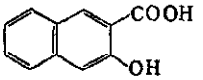
О., гл. обр. 2-гидрокси-2-нафталинкарбальдегид, применяют в произ-ве оптич. отбеливателей бензокумаринового ряда и флуоресцентного красителя люмогена светло-желтого.

Лит.: Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 534. *Н. Н. Артамонова.*

ОКСИНАФТОЙНЫЕ КИСЛОТЫ (гидроксинафталинкарбоновые к-ты, гидроксинафтойные к-ты), производные нафталина общей ф-лы $(HO)_nC_{10}H_{8-(n+m)}(COOH)_m$. Наиб. значение имеют 1-гидрокси-2-нафталинкарбоновая (α-оксинафтойная; ф-ла I) и 3-гидрокси-2-нафталинкарбоновая (β-оксинафтойная, БОН-кислота; II) к-ты. Бесцв. или светло-желтые кристаллы (см. табл.); раств. в воде (лучше – в горячей), этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе и др. орг. р-рителях.



I



II

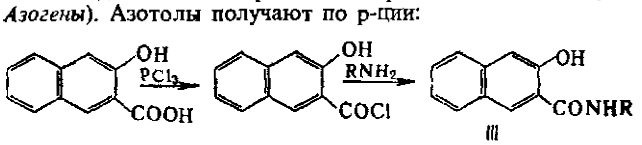
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МОНОГИДРОКСИНАФТОЙНЫХ КИСЛОТ*

Положения групп		Т. пл., °С	Т. пл. нек-рых производных, °С				
OH	COOH		Метиловый эфир	Этиловый эфир	Хлорангидрид	Амид	Анилид
1	2	195	78	49	86	–	156
3	2	222–223	75	85	99	217	243
2	1	157–159	80	85	–	186–188	172
5	1	236	–	–	–	–	–
6	1	212,5–213	–	–	–	–	–
5	2	213	–	–	–	–	–
7	2	269–270	–	–	–	–	–

* Мол м. 188,17.

О. к. обладают св-вами *фенолов* и *нафталинкарбоновых кислот*. Легко вступают в р-ции электроф. замещения. Хлорирование и бромирование 1-гидрокси-2-нафталинкарбоновой к-ты в CH_3COOH приводит к 4-галогенопроизводному; бромирование 3-гидрокси-2-нафталинкарбоновой к-ты в присут. H_2SO_4 – к 1,6-дибромпроизводному. При сульфировании 1-гидрокси-2-нафталинкарбоновой к-ты конц. H_2SO_4 при 30 °С образуется смесь 5- и 7-сульфопроизводных, при сульфировании 3-гидрокси-2-нафталинкарбоновой к-ты в тех же условиях – смесь 6- и 8-сульфопроизводных. Аминирование 3-гидрокси-2-нафталинкарбоновой к-ты при нагр. ее в автоклаве с водным р-ром NH_3 и $ZnCl_2$ при 200 °С приводит к 3-амино-2-нафталинкарбоновой к-те.

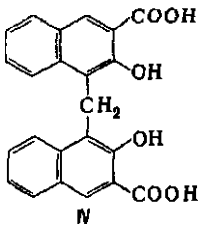
3-Гидрокси-2-нафталинкарбоновая к-та – важный ацилирующий агент. Ариламиды этой к-ты – азотолы (III) применяют для синтеза красителей прямо на волокне (см. *Азогены*). Азотолы получают по р-ции:



III

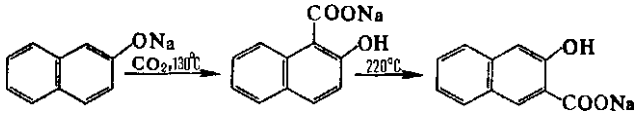
R = C_6H_5, 2-$CH_3C_6H_4$, 2-$NO_2C_6H_4$, 2-$CH_3OC_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$

При нагр. формальдегида с р-ром 3-гидрокси-2-нафталинкарбоновой к-ты в разб. щелочи получают 4,4'-метилен-*бис*-(3-гидрокси-2-нафталинкарбоновую) к-ту (IV), к-рая с хинином, стрихнином и др. алкалоидами образует соли, используемые в фармакологии.



IV

Получают О. к. карбоксилированием α- или β-нафтолов по *Кольбе–Шмитта реакции*, напр.:



3-Гидрокси-2-нафталинкарбоновую к-ту качественно обнаруживают при взаимод. с $FeCl_3$ (синее окрашивание), *о*-фталевым ангидридом в H_2SO_4 (красно-коричневое окрашивание); в присут. ионов Al она дает люминесцентное свечение разл. окраски в зависимости от pH р-ра.

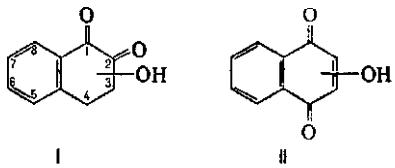
1-Гидрокси-2-нафталинкарбоновую к-ту применяют в произ-ве цветных фотоматериалов, ингибиторов коррозии. 3-Гидрокси-2-нафталинкарбоновая к-та – промежут. продукт в синтезе азотолов, моноазопигментов, протравных азокрасителей; азосоставляющая для диазобумаг, краскообразующая компонента цветных лаков; комплексонометрич. индикатор для определения Al при pH 3 (изменение флуоресценции от синей к зеленой), реагент для люминесцентного определения Al, Be, Sc, Zr.

Лит.: Чекалин М. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, Л., 1980.

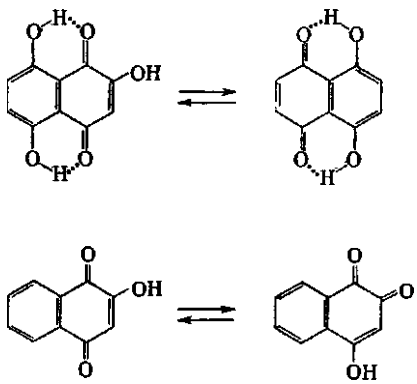
Г. И. Пуца.

ОКСИНАФТОХИНО́НЫ (гидроксинафтохиноны), производные нафтохинонов, содержащие в молекуле одну или неск. гидроксильных групп.

Все О.– кристаллы от желтого до темно-красного цвета (см. табл.); хорошо раств. в полярных орг. р-рителях (особенно моногидроксипроизводные ф-л I и II) и водных р-рах щелочей. Нек-рые О. нестабильны и не имеют четких т-р плавления, поэтому их идентифицируют в виде ацетильных или алкоксильных производных, а также продуктов р-ции с 1,2-фенилендиамином – феназинов.



О., содержащие гидроксигруппы в сопряженном ароматич. ядре, обладают св-вами *фенолов* и *нафтохинонов*. О., имеющие гидроксигруппы в положениях 5 или 8, проявляют *пери*-таутомерию вследствие образования прочной водородной связи, О. с гидроксильными группами в хиноидной системе – *орто-пара*-таутомерию:



2-Гидрокси-1,4-нафтохинон – к-та, pK_a 4,0 (25 °C, вода); в р-рах изомеризуется в 4-гидрокси-1,2-нафтохинон. Под действием CH_3I, C_2H_5I или C_4H_9I превращ. в 4-алкокси-1,2-нафтохиноны с примесью 2-алкокси-1,4-нафтохинонов, под действием $(CH_3)_2CHI$, CH_3OH (в 3%-ном р-ре HCl) или CH_2N_2 – в соответствующие 2-алкокси-1,4-нафтохиноны. При нагр. с тетрадециламином (кат.– HCl) замещает гидроксил на аминогруппу с образованием 2-тетрадециламино-1,4-нафтохинона; вступает в р-цию Манниха; по положению 3 нитруется смесью HNO_3 и H_2SO_4, галогенируется в присут. CH_3COOH, реагирует с солями арилдиазония; вступает в диеновый синтез с 1,3-бутадиеном (C_2H_5OH, 135–140 °C); окисляется O_2 в присут. KOH в антрахинон.

5-Гидрокси-1,4-нафтохинон легко раств. в $CHCl_3$, разб. р-рах щелочей, плохо – в холодном этаноле, диэтиловом эфире. По хим. св-вам аналогичен 1,4-нафтохинону; присоединяет галогены по положениям 2 и 3, окисляется щелочным р-ром H_2O_2 в 3-гидроксифталевую к-ту.

6-Гидрокси-1,4-нафтохинон нитруется 66%-ной HNO_3 в CH_3COOH до 5-нитропроизводного, присоединяет Br_2 в CH_3COOH по положениям 2 и 3.

Выделяют 2-гидрокси-1,4-нафтохинон из листьев лавсонии (Lawsonia alba) действием р-ра соды (60 °C) с послед. подкислением HCl. Пром. методы получения: окисление пероксидом водорода 1-нафтола (кат.– ортованадаты щелочных металлов) или 1,2-нафтохинона (в р-ре KOH); окисление действием O_2 воздуха 1,3-дигидроксинафталина (кат.– KOH); окисление 2-нафтола системой CH_3OH – морфолин – соль Cu(II).

5-Гидрокси-1,4-нафтохинон выделяют из зеленой скорлупы грецких орехов Juglans regia; синтезируют окислением 1,5-дигидроксинафталина дихроматом Na в H_2SO_4.

4-,5-,6-,7-Гидрокси-1,2-нафтохиноны, 5- и 6-гидрокси-1,4-нафтохиноны получают также окислением соотв. 1,3-, 1,5-, 2,6-, 1,2-, 1,8- и 1,6-дигидроксинафтохинонов солью Фреми

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИНАФТОХИНОНОВ

Положения групп OH в ядре	Тривиальное назв.	Мол. м.	Т. пл., °C	Т. пл. нек-рых производных, °C
	Моногидрокси-1,2-нафтохиноны			
3	–	174,2	263–265	–
5	–	То же	178–180	–
6	–	–»–	165 (с разл.)	288–289 (феназин)
7	–	–»–	203–204	293 (феназин)
	Моногидрокси-1,4-нафтохиноны			
2	Лавсон (нафталиновая к-та)*	174,2	195–196	–
5	Юглон	То же	153–154	–
6	–	–»–	170 (с разл.)	102 (ацетильное производное)
	Дигидрокси-1,4-нафтохиноны			
2,3	Изонафтазарин	190,2	287	105–106 (диацетильное производное)
2,5	Гидроксиюглон	То же	220	–
2,6	–	–»–	100 (с разл.)	163 (диацетильное производное)
2,7	–	–»–	205–210 (с разл.)	–
2,8	–	–»–	218–220	152 (диацетильное производное)
5;6	*о*-Нафтазарин	–»–	180–183	152 (с разл.; диацетильное производное)
5,7	–	–»–	165–170	126–127 (диацетильное производное)
5,8	Нафтазарин**	–»–	276–280	195–196 (диацетильное производное)
6,7	–	–»–	–	65–67 (диацетильное производное)
	Полигидрокси-1,4-нафтохиноны			
2,3,6	–	206,2	300	116 (триметиловый эфир)
5,6,8	Нафтопурпурин***	То же	222	165–166 (триацетильное производное)
2,3,5,8	Синизарин	222,2	265	–
2,3,5,7	Спинохром Б	То же	350–355	157 (тетраацетильное производное)
2,3,5,6,8	Спинохром Д	254,2	285–290 (с возг.)	–

* pK_a 4,00 (25 °C, вода). ** pK_{a1} 8,2, pK_{a2} 10,6 (20 °C, вода), μ 1,60·10⁻³⁰ Кл·м. *** pK_a 5,80 (20 °C, вода).

$[(KOSO_2)_2NO]$ или окислением соответствующих аминонафталиндиолов $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 (0 °С) или $FeCl_3$ в разб. HCl (20 °С).

2,3-Дигидрокси-1,4-нафтохинон получают окислением 1,2-нафтохинона HClO в воде; 5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинон – конденсацией гидрохинона с малеиновым ангидридом при 200–220 °С (кат.– плав $AlCl_3$ с NaCl).

5,6,8-Тригидрокси-1,4-нафтохинон синтезируют взаимод. 1,2,4-триметоксибензола с малеиновым ангидридом при 200–250 °С (кат.– $AlCl_3$) или окислением 5,6-дигидрокси-1,4-нафтохинона O_2 воздуха в водном р-ре NaOH.

О.– сильные окислители; окислит.-восстановит. потенциал для 2-метокси-1,4-нафтохинона составляет 0,353 В, для 2-гидрокси-1,4-нафтохинона 0,362 В, для 5-гидрокси-1,4-нафтохинона 0,452 В, для 2,3-дигидрокси-1,4-нафтохинона 0,298 В, для 5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинона 0,256 В.

О.– промежут. продукты в синтезе кубовых красителей, окислители; 2-гидрокси-1,4-нафтохинон – красящее в-во хны, используемой в косметике; 5-гидрокси-1,4-нафтохинон – прир. краситель для шерсти и хлопка, фунгицид, компонент кожных мазей в медицине и ветеринарии; 2-алкил-3-гидрокси-1,4-нафтохиноны – антималярийные препараты и инсектициды; 5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинон и 5,7,8-тригидрокси-1,4-нафтохиноны – реактивы для фотометрич. определения Be и Th.

Лит. см. при ст. *Нафтохиноны.* *Н. Б. Карпова.*

ОКСИНИТРИЛЫ (гидроксинитрилы, нитрилы гидроксикарбоновых к-т), содержат в молекуле гидроксильную и нитрильную группы. В зависимости от взаимного расположения этих групп различают α-О. (циангидрины) $RR'C(OH)CN$, β-О. $RR'C(OH)CH_2CN$, γ-О. $RR'C(OH)CH_2CH_2CN$ и т. д. О.– бесцв. жидкости или кристаллы (см. табл.), хорошо раств. в орг. р-рителях; низшие алифатические О. легко раств. в воде, ароматич. и высшие алифатич.– плохо.

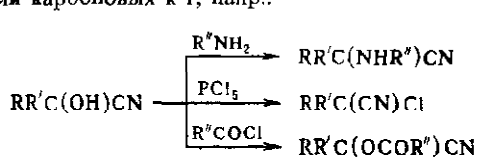
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИНИТРИЛОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
$HOCH_2CN$	57,052	–67	119 (24)	1,104	1,4117
$CH_3CH(OH)CN$	71,079	–40	102 (30)	0,988	1,4048
$(CH_3)_2C(OH)CN$	85,106	–19	81 (15)	0,930	1,3922
$C_6H_5CH(OH)CN$	133,150	–10	170 (760) с разл.	1,117	1,5315
$HOCH_2CH_2CN$	71,079	–46	110 (5)	1,059	1,4256
$4\text{-}HOC_6H_4CN$	119,123	113	–	–	–

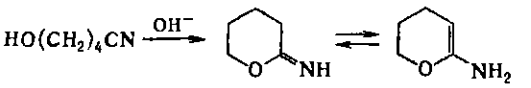
О. вступают в р-ции, характерные для *нитрилов* и *спиртов*. Кислотный гидролиз приводит к соответствующим гидроксикислотам или их амидам, напр.:

$$RR'C(OH)CH_2CN + H_2O \rightarrow RR'C(OH)CH_2CONH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RR'C(OH)CH_2COOH + NH_3$$

При действии конц. H_2SO_4 на α-О. одновременно с гидролизом в ряде случаев идет дегидратация с образованием α,β-ненасыщ. к-т (эту р-цию используют для получения метакриловой к-ты и ее производных). При действии P_2O_5, $SOCl_2$ или при нагр. до 200–600 °С в присут. катализаторов ($HCOONH_4$, H_3PO_4 и др.) α- и β-О. отщепляют воду с образованием α, β-ненасыщ. нитрилов; напр., из $CH_3CH(OH)CN$ или $HO(CH_2)_2CN$ образуется акрилонитрил. Гидрирование О. в присут. Ni и др. катализаторов приводит к аминоспиртам, напр.: $RR'C(OH)CN + H_2 \rightarrow RR'C(OH)CH_2NH_2$. О. реагируют с NH_3, аминами, гидразинами, PCl_5, хлорангидридами карбоновых к-т, напр.:



Для О. характерна склонность к циклизации, напр. с образованием циклич. иминоэфиров:



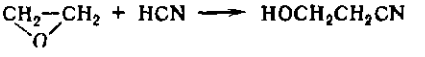
В пром-сти и в лаб. практике α-О. получают в осн. взаимод. HCN с карбонильными соед., напр.:

$$HCN \underset{-H^+}{\overset{}{\rightleftharpoons}} CN^- \overset{RR'CO}{\rightleftharpoons} [RR'C(O^-)CN] \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} RR'C(OH)CN$$

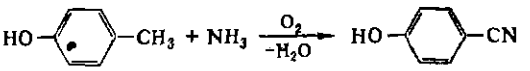
В р-цию вступают все алифатич. и большинство ароматич. альдегидов, почти все алифатич. кетоны, кроме стерически затрудненных; ароматич. кетоны циангидринов не образуют. Р-цию проводят в водной или водно-спиртовой среде в присут. KOH, Na_2CO_3 и др. катализаторов при 0–50 °С (вариант Ульте) либо используют HCN в момент образования, действуя CH_3COOH на смесь альдегида (или кетона) и цианида щелочного металла в водном р-ре при 20–30 °С (вариант Уреха). Обычно карбонильные соед. используют в избытке; исключение составляют ароматич. альдегиды из-за побочного образования продуктов бензоиновой конденсации. α-О. в щелочной среде неустойчивы и отщепляют HCN, их стабилизируют к-тами (H_3PO_4, H_2SO_4, $ClCH_2COOH$ и др.) в кол-ве 0,2–2% от массы α-О. и очищают перегонкой в вакууме. α-О. могут быть получены также действием цианидов на бисульфитное соед. альдегида или кетона или обменной р-цией между циангидрином кетона (обычно ацетона) и альдегидом, напр.:

$$RR'C(OH)SO_3Na + NaCN \rightarrow RR'C(OH)CN + Na_2SO_3$$
$$(CH_3)_2C(OH)CN + R'CHO \rightleftarrows (CH_3)_2C{=}O + R'CH(OH)CN$$

β-О. получают взаимод. HCN с α-оксидами олефинов, напр. этиленоксидом, в присут. MgO, $Ca(OH)_2$ или др. при 40–100 °С:



Ароматические О. получают действием CuCN на галогензамещенные фенолы в среде пиридина при 150–200 °С либо окислит. аммонолизом алкилфенолов в присут. молибдатов нек-рых металлов (напр., Bi) при 500–600 °С:



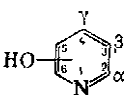
Наиб. пром. значение имеют *ацетонциангидрин*, этиленциангидрин, нитрилы гликолевой, молочной и миндальной к-т. О. применяют в произ-ве акрилонитрила, метакрилонитрила и метакрилатов, аминокислот, моющих и душистых в-в и полимеров; α-О. используют для удлинения цепи моносахаридов на одно звено по *Килиани – Фишера реакции*; 4-гидроксибензонитрил – исходное в-во в пром. произ-ве нек-рых инсектицидов, напр. цианофоса.

О.– горючи и токсичны, особенно α-О., к-рые по токсичности близки к HCN.

Лит.: Бобков С. С., Смирнов С. К., Синильная кислота, М., 1970; Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972; Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А., Промышленная органическая химия, пер. с англ., М., 1977.

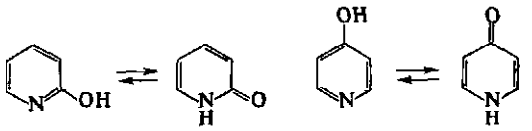
С. К. Смирнов.

ОКСИПИРИДИ́НЫ (гидроксипиридины, пиридинолы), производные пиридина общей ф-лы $C_5H_{4-n}N(OH)_n$. Наиб. значение имеют моногидроксипиридины (см. ф-лу); бесцв. кристаллы; легко раств. в этаноле, ацетоне, умеренно – в воде, ограниченно – в диэтиловом эфире, бензоле, лигроине. В зависимости от положения группы OH различают 2-, 3- и 4-О. (соотв. α-, β- и γ-изомеры;

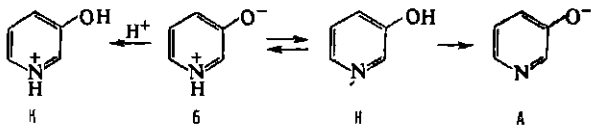


мол. м. 95,1). Для 2-О. т. пл. 106–107 °С, т. кип. 280–281 °С; для 3-О. т. пл. 129–130 °С; для 4-О. т. пл. 150–151 °С, т. кип. ок. 350 °С. О.– слабые основания (pK_a для 2-, 3- и 4-О. соотв. 0,8, 5,2 и 3,3) и слабые к-ты (для 3-О. pK_a 8,72, для 4-О. ~11). Образуют соли с к-тами и щелочами (т. наз. пиридоляты).

Все три моногидроксипиридина способны к прототропной таутомерии. Так, в водном р-ре 2- и 4-О. находятся преим. в кетоформах, наз. пиридонами; их соли имеют гидроксипиридиновую структуру.

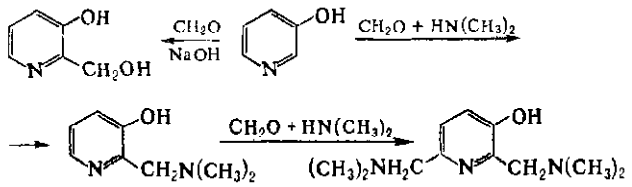


Для 3-О. в водном р-ре характерно наличие нейтральной (Н) и биполярной (Б) форм в соотношении 1:1. В зависимости от pH среды он может также существовать в анионной (А) и катионной (К) формах:



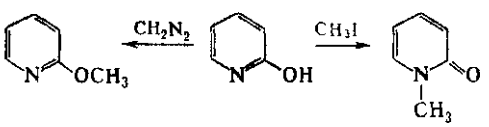
Все моногидроксипиридины с водными р-рами $FeCl_3$ дают типичное для фенолов пурпурное окрашивание (у 2- и 4-О. цвет менее интенсивен, чем у 3-О.). 2-О. обладают флуоресценцией во всех формах, 3-О.– в формах К, Б и А.

Алкилирование 3-О. может протекать по атому N или по атому О. Так, под действием CH_3I или $(CH_3)_2SO_4$ 3-О. образует N-метил-3-гидроксипиридиниевые соли, под действием диазометана в р-ре *трет*-бутанола – 3-метоксипиридин. При ацилировании 3-О. образует только О-ацилпроизводные. 3-О. проявляет св-ва, характерные для *фенолов* (реагирует с CH_2O, вступает в р-цию Манниха, сочетается с солями диазония с образованием азокрасителей), напр.:



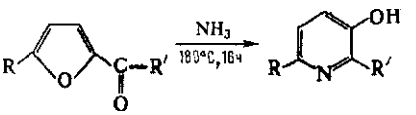
3-О. бромируется и нитруется легко, сульфируется в жестких условиях. Наиб. реакционноспособно положение 2, наименее – 4. В отличие от фенола 3-О. не вступает в р-ции ацилирования и алкилирования по Фриделю–Крафтсу.

2- и 4-О. при алкилировании алкилгалогенидами или этилсиоксидом превращ. в N-алкилпиридоны, при действии диазометана соотв. в 2-метоксипиридин и смесь 4-метоксипиридина с N-метил-4-пиридоном, напр.:



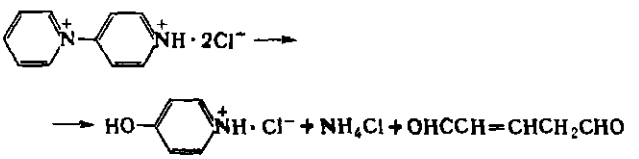
Электроф. замещение 2- и 4-О. протекает по положениям 3 и 5. 2-О. аминометилируется с образованием N-замещенных оснований Манниха; 4-О. в эту р-цию не вступает. Гидроксиметилирование 2-О., не замещенных по атому N, происходит по атому N, замещенных – в ядро.

2-О. обычно получают диазотированием 2-аминопиридина или гидроксилированием пиридина (пропусканием паров пиридина над KOH при 300–320 °С), 3-О.– сплавлением пиридин-3-сульфокислоты с KOH (170 °С, 1–2 ч) или из 3-аминопиридина. Производные 3-О. м. б. получены перегруппировкой 2-ацилфуранов при нагр. с водным или спиртовым р-ром аммиака:



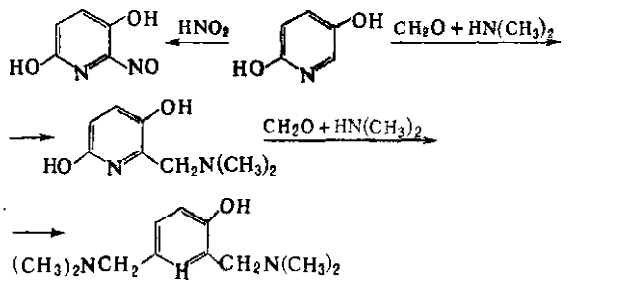
R = H, CH_3; R' = Alk, Ar, CH_2Ar

4-О. получают обычно гидролизом 4-пиридиниопиридинийдихлорида:



Известны все шесть изомерных **дигидроксипиридинов** с мол. м. 111,10. Для 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-дигидроксипиридинов т. пл. соотв. 252–255, 271,5–272,5, 248, 203,5–204, 240–241, 252–253 °С (с разл.). Все дигидроксипиридины – кристаллич. в-ва; трудно раств. в воде и орг. р-рителях (кроме этанола); окисляются при длит. стоянии на воздухе (наименее устойчив 2,5-дигидроксипиридин); дают с р-ром $FeCl_3$, а также с р-ром фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой к-т (реактив Фолина–Дениса) цветные р-ции. В водном р-ре находятся в пиридоновой форме.

Дигидроксипиридины легко вступают в р-ции электроф. замещения (нитрование, галогенирование, азосочетание, аминометилирование), в т. ч. подвергаются нитрозированию, к-рое не наблюдается для 2- и 3-О., напр.:



Основные ориентанты замещения в 2,3- и 3,4-изомерах – β-гидроксигруппы.

Дигидроксипиридины м. б. получены гидроксилированием моногидроксипиридинов, а также из их амино-, галогено- и алкоксипроизводных.

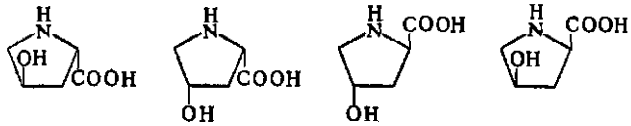
Известны также все изомерные **тригидроксипиридины** с мол. м. 127,10 (напр., 2,4,6-тригидроксипиридин с т. пл. ок. 230 °С).

Многие производные О. находят применение в медицине: бромид пиридогистамина [3-(диметилкарбамоилокси)-1-метилпиридинийбромид] – антихолинэстеразное ср-во; 3-О. – структурный фрагмент витамина группы B_6; эмоксипин (гидрохлорид 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина) – водорастворимый антиоксидант-мембраноопротектор – применяется в офтальмологии, неврологии и психиатрии; 5-иод- и N-ацетил-5-иод-2-пиридоны – рентгеноконтрастные препараты. К производным 2-О. относится алкалоид рицин; к N-аминокислотным производным 3,4-дигидроксипиридина – алкалоид мимозин.

Лит.: Дюмаев К. М., Смирнов Л. Д., «Успехи химии», 1975, т. 44, в. 10, с. 1788–1804; Смирнов Л. Д., Дюмаев К. М., «Химия гетероциклических соединений», 1976, № 9, с. 1155–1170; их же, «Химико-фармацевтический журнал», 1982, № 4, с. 28–44; Klinsberg E., Pyridine and its derivatives, pt 3, N.Y., 1962, p. 509–891; Abramovitch R. A., в кн.: Chemistry of heterocyclic

compounds, v. 14, suppl., pt 4, N.Y., 1975; Tieckelmann H., там же, v. 14, suppl., pt 3, p. 597–1180. *Л. Д. Смирнов.*

ОКСИПРОЛИ́Н (гидроксипролин, 4-гидроксипирролидин-2-карбоновая к-та, Hyp), мол. м. 131,13; возможно существование 4 оптически активных стереоизомеров О.: L-О. (ф-ла I), *алло*-L-О. (II), D-О. (III) и *алло*-D-О. (IV).



I II III IV

О.– бесцв. кристаллы; для L-О. т. пл. 274 °С, $[\alpha]_D^{25}$ –76,5° (2,5 г в 100 мл воды), для *алло*-L-О. $[\alpha]_D^{25}$ –59,5° (2%-ный р-р в воде); раств. в воде, ограниченно – в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире. При 25 °С для L-О. pK_a 1,92 (COOH) и 9,74 (NH_2); p*I* 5,83.

С нингидрином О. дает желтое окрашивание, с изатином – синее. С солью Рейнеке $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]\cdot H_2O$ образует нераств. соединение. Остатки L-О. входят преим. в состав белков соединит. ткани – коллагена (до 13%), а также эластина; *алло*-L-О. встречается в своб. состоянии в цветах сандалового дерева, его остатки входят в состав токсичных пептидов бледной поганки – фаллоидина, α- и β-аманитинов.

В пептидном синтезе для защиты гидроксигруппы остатка О. применяют бензильную и *трет*-бутильную группы; хим. р-ции по атому N пространственно затруднены.

L-О.– заменимая некодируемая аминокислота, не включается в пептидную цепь при биосинтезе, а образуется при ферментативном гидроксилировании остатков пролина. Продукты метаболизма О. в организме – пиррол-2-карбоновая и глутаминовая к-ты.

Получают О. из гидролизатов коллагена и нек-рых др. белков. Количественно О. определяют колориметрически, используя нингидриновую р-цию или р-цию *п*-диметиламинобензальдегида с пиррол-2-карбоновой к-той, образующейся при окислении О. пероксидом водорода.

L-О. впервые выделен из желатина Э. Фишером в 1902; L-*алло*-О.– из яда бледной поганки Т. Виландом в 1940; D-*алло*-О.– из антибиотика этамицина Дж. Шиханом в 1958 (D-О. из прир. объектов не выделен). Мировое произ-во L-О. ок. 50 т/год (1982). *В. В. Баев.*

ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛО́ЗА (гидроксипропилцеллюлоза, клуцел) $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2\underset{CH_3}{C}H)_yOH]_x\}_n$. В пром-сти

применяют О. с содержанием пропиленоксидных звеньев 50–55%, $y = 2-3$, $x = 0{,}9-1{,}4$; мол. м. $(60-500)\cdot 10^3$. Твердое аморфное в-во белого цвета, насыпная масса 0,5 г/см^3; т. размягч. 130 °С, т. пл. 160–190 °С, выше 250 °С обугливается. Раств. в холодной воде, мн. полярных орг. р-рителях и их смесях, не раств. в воде выше 40 °С, углеводородах, глицерине. В водных р-рах совместима с большинством прир. и синтетич. водорастворимых полимеров, с хлоридами и нитратами, хуже – с ацетатами, сульфатами и карбонатами щелочных и щел.-зем. металлов, аммония, Fe и Ag. Из р-ров О. осаждается фосфатами. О. склонна к кристаллизации; образует жидкокристаллич. р-ры и расплавы.

Конц. водные р-ры О. псевдопластичны; стабильны при pH 6,0–8,0; при длит. хранении их на воздухе О. подвергается ферментативному гидролизу. Консерванты водных р-ров – формальдегид, фенол и его производные, напр. салициловая и ацетилсалициловая к-ты, K-, Na-, Ca-соли сорбиновой к-ты и Na-соли бензойной и пропионовой к-т. Из водных р-ров О. осаждается при 38–45 °С; т-ра осаждения (нижн. критич. т-ра смешения) возрастает при добавлении орг. р-рителей, в к-рых О. растворяется. Оиа гидролизуется с уменьшением мол. массы в сильнокислых и щелочных средах в присут. O_2. Антивспенивателями р-ров служат октиловый или лауриловый спирт.

В водных р-рах О.–ПАВ (для 0,01–0,2%-ных р-ров $\gamma = 43-45$ мН/м). Из водных р-ров О. могут быть получены пленки, устойчивые к маслам и свету, плотн. 1,1 г/см^3, $\sigma_{раст}$ 14,0–21,0 МПа (25 °С, 50%-ная относит. влажность воздуха), число двойных изгибов до разрушения 10 тыс. Пластификаторы для пленок – глицерин, полипропилен- и полиэтиленгликоли, триэтаноламин или др., антиоксидантами служат, напр., лаурилтиодипропионат, аскорбиновая к-та.

При взаимод. с диметилолмочевиной, меламино-формальд. смолой или др. полифункцион. соединением О. теряет р-римость в воде. Введение в макромолекулу О. группы CH_3O повышает ниж. критич. т-ру смешения, снижает термопластичность и совместимость с орг. р-рителями.

Получают О. взаимод. целлюлозы с пропиленоксидом при 70–100 °С в присут. водного р-ра NaOH и орг. р-рителей (напр., *трет*-бутанол и петролейный эфир). Перерабатывают как термопласт в пленки, листы, изделия экструзией и др. методами (см. *Полимерных материалов переработка*).

Применяют О. как эмульгатор при синтезе ПВХ, при микро- и макрокапсулировании лек. ср-в и биопрепаратов, как загуститель, эмульгатор, пленкообразователь, стабилизатор и(или) связующее в произ-ве косметич. аэрозолей, пищ. композиций, красок, разл. лек. форм (напр., таблетки, мази, капли) и др.

Мировое произ-во более 10 тыс. т/год (1985). Впервые О. получена А. Клугом в 1963.

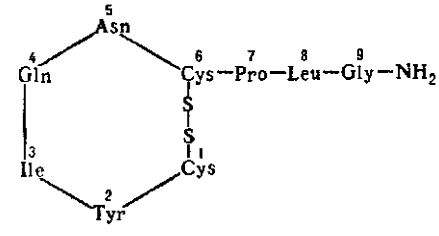
Аэрозоли О. взрывоопасны: т. самовоспл. 397 °С, ниж. КПВ 25 г/м^3. ПДК 10 мг/м^3, ПДК в воде рыбохозяйств. водоемов 3 мг/л.

Лит.: Целлюлоза и ее производные, под ред. Н. Байкла и Л. Сегала, пер. с англ., т. 2, М., 1974, с. 122–23; Klug E. D., «Food Technol.», 1970, v. 24, № 1, p. 51–54; «J. Polym. Sci.», 1971, pt C, № 36, p. 491–508. *М. В. Прокофьева.*

ОКСИРА́Н, то же, что *этиленоксид*.

ОКСИСО́ЛИ, см. *Соли*.

ОКСИТОЦИ́Н, пептидный гормон млекопитающих; ф-ла I (букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*), мол. м. 1007,2; кристаллич. в-во; хорошо раств. в воде; p*I* 7,7.



I

О. образуется в передних ядрах гипоталамуса, хранится в заднем гипофизе (нейрогипофизе), куда транспортируется с помощью спец. белка-переносчика нейрофизина. Выделение О. стимулируют растяжение матки на поздних сроках беременности, а также раздражение соска при лактации.

В переднем гипоталамусе др. классов позвоночных образуются нонапептиды, обладающие нек-рыми св-вами О. и отличающиеся от него только аминокислотными остатками в положениях 4 и 8.

Решающую роль в проявлении биол. активности О. играют остатки Leu и Ile, а также конформация молекулы; нарушение нативной третичной структуры молекулы О. приводит к потере биол. активности. Замена группы NH_2 на атом H увеличивает биол. активность О., а атомов S в дисульфидном мостике на метиленовые группы не изменяет ее. В нейтральных или слабощелочных р-рах молекулы О. образуют димеры в результате возникновения межмол. дисульфидных мостиков. Димеры О. обладают меньшей биол. активностью, чем мономеры. Уменьшение активности также наблюдается после восстановления дисульфидных связей в сульфгидрильные группы.

Осн. физиол. действие О.– стимуляция гладких мышечных волокон молочных желез и матки. Биол. эффект осуществляется посредством взаимод. молекул О. с рецепторами цитоплазматич. мембран органов-мишеней и активации в них фермента *аденилатциклазы*, катализирующей образование циклич. аденозинмонофосфата (цАМФ), внутрикле-

точный эффект к-рого опосредован через цАМФ-зависимую протеинкиназу. За связывание О. с рецепторами клеток ответственна кольцевая часть молекулы и прежде всего остаток Ile. Противодействует влиянию О. на мышцы матки прогестерон, подавляет секрецию О. адреналин.

О. выделяют из гипоталамуса или синтезируют. Гормон используют в медицине гл. обр. для вызывания и стимулирования родовой деятельности.

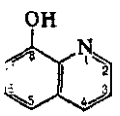
Наряду с вазопрессином О.- один из первых пептидных гормонов, полученных искусств. путем (В. Дю Виньо, 1953).

Лит.: Паяков Ю. А., в кн.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 44–93; Розен В. Б., Основы эндокринологии, 2 изд., М., 1984, с. 53–88.

М. К. Асрибекова.

ОКСИФО́СЫ, см. *Алкилфосфаты.*

8-ОКСИХИНОЛИ́Н (8-гидроксихинолин, оксин, HR), мол. м. 145,15; бесцв. игольчатые кристаллы с характерным запахом; т. пл. 75–76 °С, т. кип. 266,6 °С/752 мм рт. ст.; плохо раств. в воде, раств. в хлороформе (381,7 г/л), бензоле (319,3), изоамилацетате (174,1), диэтиловом эфире (95,8), изоамиловом спирте (56,6 г/л). Легко летуч с парами воды. Окисляется $KMnO_4$ и др. окислителями в хинолиновую (пиридин-2,3-дикарбоновую) к-ту; с Br_2 дает 5-бром- и 5,7-дибромпроизводные; вступает в р-ции азосочетания (в положение 5). В водном р-ре ведет себя как амфотерное соед.; $pK_a(H_2R^+)$ 4,9 и pK_a (HR) 9,7. В изоэлектрич. точке (pI 7,2 при 18 °С) наблюдается наим. р-римость О. в воде (0,53 г/л). Р-ры О. на свету темнеют, их необходимо хранить в темном и прохладном месте. О. и его производные легко обнаруживают по флуоресценции их р-ров.



О. образует с более чем 40 элементами периодич. системы плохо р-римые в воде внутрикомплексные (хелатные) соед.- гидроксихинолинаты, как правило, общей ф-лы $M^{n+}R_n$, где M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Al, In, Fe(II, III) и др. Гидроксихинолинаты нек-рых металлов в высоких степенях окисления имеют др. состав, напр. $ThR_4 \cdot HR$, MoO_2R_2, UO_2R_2. О. относится к малоизбират. групповым реагентам. Его избирательность можно повысить изменением pH среды, применением подходящих маскирующих реагентов: этилендиаминтетрауксусной к-ты, оксалат- и тартрат-ионов и др. Производные О., содержащие в молекуле атомы Br, Cl, а также CH_3- и сульфогруппы, как правило, более избирательны. В табл. приведены отрицат. логарифмы констант ступенчатой диссоциации (pK) комплексных соед. О. с нек-рыми катионами при 25 °С в 50%-ном водном диоксане [pK_a (HR) при этих условиях 11,54].

ЗНАЧЕНИЯ pK ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИХИНОЛИНАТОВ $M^{n+}R_n$

Ион M^{n+}	pK_1	pK_2	Ион M^{n+}	pK_1	pK_2
Mg^{2+}	5,04	4,29	Ni^{2+}	10,43	9,97
Mn^{2+}	8,28	7,17	Co^{2+}	10,55	9,11
La^{3+}	8,66	7,74	Cu^{2+}	13,03	12,35
Fe^{3+}	8,71	8,12	Fe^{2+}	13,49	12,78
Ce^{3+}	9,15	7,98	Zn^{2+}	9,34	8,22
Cd^{2+}	9,43	7,63	UO_2^{2+}	11,25	9,64

О. используется для гравиметрич. определения мн. элементов. На бромировании гидроксихинолинатов металлов бромид-броматной смесью и обратном титровании избытка брома основаны титриметрич., потенциометрич. и амперометрич. методы определения ряда элемеитов. Гидроксихинолинаты мн. металлов различаются окраской и м. б. определены фотометрически. Хорошая их р-римость в хлороформе используется для экстракционно-фотометрич. определения ряда элементов. Полосы поглощения в спектрах большинства гидроксихинолинатов лежат при длине волны 365–500 нм, а максимум поглощения О. находится в области 318 нм. Изучена экстракция гидроксихинолинатов ок. 50 элементов. Иногда экстракцию осуществляют в присут. комплексонов, что повышает избирательность разделения и послед. определения элементов.

О. получают в пром-сти нагреванием гидрохлорида *о*-аминофенола и *о*-нитрофенола с глицерином и H_2SO_4 (модифицир. р-ция Скраупа), а также сплавлением 8-хинолинсульфокислоты со щелочами. Очищают перекристаллизацией из этанола, возгонкой в вакууме или зонной плавкой.

Из замещенных О. большое значение имеет 8-оксихинальдин (2-метил-8-гидроксихинолин, 2-метилоксин), т. пл. 74 °С, т. кип. 267 °С; хорошо раств. в тех же р-рителях, что и О., плохо – в воде. Используется как реагент для определения и отделения от Al ряда элементов, в т. ч. Be, Zn, Cd, а также как металлохромный индикатор при комплексонометрич. определении нек-рых элементов (Ga, Zn и др.). Медная соль 8-оксихинальдина – фунгицид.

Из галогензамещенных О. наиб. известен 5,7-дибром-8-гидроксихинолин, к-рый применяется для титриметрич. и экстракционно-фотометрич. определения ряда элементов.

Нек-рые производные О. обладают бактерицидными и фунгицидными св-вами. 5-Хлор-7-иод-8-гидроксихинолин, 7-иод-8-гидроксихинолин-5-сульфокислота, а также сульфат О. $(HR)_2 \cdot H_2SO_4$ (т. пл. 175–178 °С), наз. хинозолом, используют в медицине как противомикробные ср-ва для лечения кишечных заболеваний. Предполагают, что их действие основано на связывании ионов Co^{2+}, необходимых для жизнедеятельности бактерий. Для борьбы с нек-рыми болезнями растений применяют бензоат О.

Лит.: Стары И., Экстракция хелатов, пер. с англ., М., 1966; Виноградов А. В., Елинсон С. В., Оксихинолин, М., 1979; Hollingshed R. G. W., Oxine and its derivatives, v. 1–4, L., 1954–56.

С. В. Елинсон.

ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая к-та) $CH_3C(OH)[P(O)(OH)_2]_2$, мол. м. 206,03; бесцв. кристаллы; т. пл. 198–200 °С; $\Delta H^0_{сп}$ 350 кДж/кг, $\Delta H^0_{сгор}$ –1214 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –2177 кДж/моль. Р-римость (г/л): в воде – 2300, этаноле – 700, ДМФА – 125, ДМСО – 200, 30%-ной уксусной к-те – 1500; не раств. в ацетоне, углеводородах и алкилгалогенидах. В спектре ЯМР ^{31}P хим. сдвиг 19,3 м. д. (относительно 85%-ной H_3PO_4); в спектре ПМР хим. сдвиг 1,35 м. д. (CH_3). Константа спин-спинового взаимод. для НССР 16 Гц.

О. к. – сильная пятиосновная к-та: pK_a 1,7, 2,47, 7,28, 10,29 и 11,13. Разлагается при т-ре ок. 250 °С (в водных р-рах разлагается при 140 °С); с основаниями образует соли. Избытком уксусного ангидрида ацетилируется по группе СОН; при обработке диазоалканами образует тетраэфиры. При нагр. претерпевают фосфонат-фосфатную перегруппировку:

$$CH_3C(OH)[P(O)(OH)_2]_2 \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix}P(O)(OH)_2\\OP(O)(OH)_2\end{matrix}$$

Образует устойчивые комплексы (см. табл.) с катионами РЗЭ, щел.-зем. и переходных элементов (в т. ч. в сильно кислых средах).

В пром-сти О. получают по схеме:

$$2PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_3 + 6HCl$$

$$PCl_3 + 3CH_3COOH \longrightarrow H_3PO_3 + 3CH_3C(O)Cl$$

$$H_3PO_3 + CH_3C(O)Cl \longrightarrow CH_3C(O)P(O)(OH)_2$$

$$2CH_3C(O)P(O)(OH)_2 \xrightarrow{90°-120°C} CH_3-C\begin{matrix}P(O)(OH)_2\\OC(O)CH_3\\P(O)(OH)_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O,\ 115°C} О.к.$$

Процесс осуществляют в периодич. или непрерывном режиме. В качестве побочных продуктов в незначит. кол-вах образуются фосфорсодержащие олигомеры и полимеры. Выход О. к. достигает ок. 80%. Выход повышается в присут. $(CH_3CO)_2O$.

О. к. может быть также получена: окислением Р под давлением в присут. CH_3COOH; взаимод. CH_3COOH с P_4O_6 или смесью P_4O_6/H_3PO_3; р-цией $(CH_3CO)_2O$,

ЛОГАРИФМЫ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ОКСИЭТИЛИДЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ (M – металл, L – литанд)

Катион	Логарифм константы устойчивости комплекса			
	ML	MHL	M_2L	ML_2
Ca^{2+}	–	6,04	15,59	–
Be^{2+}	16,55	13,40	25,74	–
Al^{3+}	21,37	15,29	27,25	25,87
ZrO^{2+}	–	15,18	25,04	21,92

CH_3COCl или $CH_2{=}C{=}O$ с H_3PO_3; взаимод. кислых фосфитов или их солей с CH_3COX ($X = Cl$, $OCH{=}CH_2$, CH_3COO) с послед. кислотным гидролизом образующихся на первой стадии эфиров $CH_3C(OH)[PO(OR)_2]_2$.

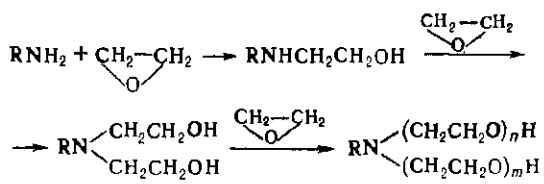
О. к. используют в нефтедобывающей пром-сти и теплоэнергетике (добавки О. к. предотвращают отложение солей в котлах и трубопроводах), в с. х-ве (регулятор роста зерновых и зернобобовых), в парфюмерии и косметике (стабилизатор изделий), в бытовой химии (входит в состав препаратов для отбеливания, удаления накипи и пятен), в аналит. химии (титрант и маскирующий агент при анализе РЗЭ).

О. к. хорошо горит, т. самовоспл. 220 °С (аэрогель) и 338 °С (аэрозоль).

Лит.: Кабачник М. И. [и др.], «Хим. пром-сть», 1975, № 4, с. 254–58; Кабачник М. И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1984, т. 29, № 3, с. 32–42; Дятлова Н. М., там же, с. 7–20. *Г. И. Дрозд.*

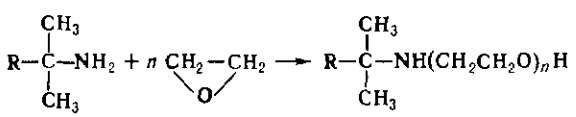
ОКСИЭТИЛИ́РОВАННЫЕ АЛКИЛАМИ́НЫ (*полиоксиэтиленалкиламины*), техн. назв. соед. общей ф-лы $H(C_2H_4O)_nN(R)(C_2H_4O)_mH$, где R – алкил C_7 и выше, $n + m \geqslant 2$. Неионогенные ПАВ; при pH ⩽ 6 проявляют катионактивные св-ва; устойчивы в кислых и щелочных р-рах. Р-римость в воде зависит от величины радикала R и кол-ва оксиэтильных групп; при $n + m \leqslant (6–10)$ раств. в воде, ацетоне, хлороформе, этаноле.

О. а. получают обычно действием этиленоксида на первичные алифатич. амины в присут. сильноосновных катализаторов (Na, NaOH, KOH) при 130–160 °С и 0,19–0,68 МПа; р-ция протекает по схеме:



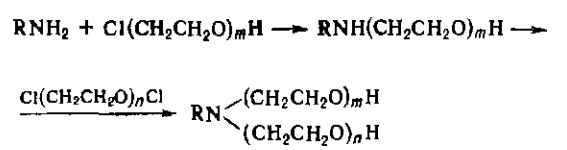
Иногда р-цию проводят в присут. воды при 90–100 °С; кат. в этом случае – четвертичные основания, образующиеся при взаимод. аминоспирта с этиленоксидом.

При R = *трет*-Alk у атома азота замещается только один атом водорода:



Взаимод. этиленоксида с неразветвленными вторичными алкиламинами приводит к образованию значит. кол-ва побочных продуктов – полиэтиленгликолей.

Для О. а. характерно интенсивное темно-коричневое окрашивание; уменьшение окраски достигается введением в реакц. массу восстановителей (гидразингидрата, гидроксиламина или их солей). Синтез индивидуальных полиоксиэтиленовых производных аминов осуществляют взаимод. амина с хлоргидринами индивидуальных полиоксиэтиленгликолей:



Определяют О. а. методами адсорбционной, тонкослойной, колоночной хроматографии и потенциометрич. титрованием.

В пром-сти наиб. применение находит амиприн-ДТ-18 – в общей ф-ле $R = C_{10}–C_{13}$, $n + m = 18$; вязкая жидкость желтого цвета; хорошо раств. в воде, этаноле, 7%-ном водном р-ре NaOH; содержит ок. 100% осиовного в-ва.

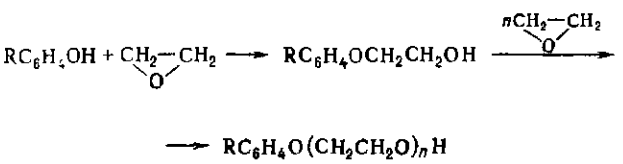
О. а. проникают через неповрежденную кожу, раздражают слизистые оболочки глаз; $ЛД_{50}$ 1,5–2,5 г/кг (мыши, перорально); ПДК (в воде) 5–10 мг/л; биологически слаборазлагаемы.

О. а. – модификаторы в произ-ве вискозы и высокомодульных волокон на основе целлюлозы; выравниватели при крашении; смачиватели, эмульгаторы и диспергаторы пестицидов; ингибиторы коррозии; антистатики для пластмасс и смол.

Лит.: Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона, В. В. Бочарова и Г. М. Гаевой, Л., 1979; Шенфельд Н., Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, пер. с нем., М., 1982. *Ж. А. Бедина.*

ОКСИЭТИЛИ́РОВАННЫЕ АЛКИЛФЕНО́ЛЫ (полиоксиэтиленалкилфениловые эфиры), техн. назв. соед. общей ф-лы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, где обычно R – алкил C_7 и выше, $n > 1$. Неионогенные ПАВ. Р-римость в воде и орг. р-рителях зависит от соотношения мол. массы гидрофобного радикала R и гидрофильных оксиэтильных групп; обычно уменьшается с повышением т-ры.

Получают О. а. действием этиленоксида на алкилфенолы:



Р-цию проводят в присут. щелочей или CH_3ONa; в первом случае т-ра р-ции 130–150 °С, во втором – 90–100 °С. Конечные продукты содержат незначит. кол-ва алкилфенолов.

Промышленные О. а. представляют собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров фенолов с разл. кол-вом оксиэтильных групп. Синтез индивидуальных О. а. осуществляют взаимод. алкилфенолятов щелочных металлов с галогенопроизводными полиэтиленгликолей.

Наиб. применение в пром-сти находят: эмульгатор ОП-4 – в общей ф-ле $R = C_8–C_{10}$, $n = 3–4$; коричневая маслообразная жидкость, содержание осн. в-ва 99%; хорошо раств. в мннер. маслах, этаноле, бензоле, не раств. в диэтиловом эфире, CCl_4, уайт-спирите; р-римость в воде 0,01% (20 °С); в мягкой воде и разбавленных р-рах H_2SO_4 образует устойчивые змульсии; ОП-7 и ОП-10 – в общей ф-ле $R = C_8–C_{10}$, $n = 7–10$; маслообразная жидкость (ОП-7) или паста (ОП-10) от светло-желтого до коричневого цвета; т-ра помутнения 55–65 (ОП-7) и 80–90 °С (ОП-10) для 1%-ного водного р-ра; хорошо раств. в мягкой и жесткой воде, этаноле, бензоле, хуже – в CCl_4, не раств. в дизельном топливе, уайт-спирите; критич. концентрация мицеллообразования (ККМ) 0,1 (ОП-7) и 0,15 г/л (ОП-10); содержание осн. в-ва 99%; смачиватель ДБ – соед. ф-лы $[(CH_3)_3C]_mC_6H_{5-m}O(CH_2CH_2O)_nH$, где $m = 1–2$, $n = 6–7$; вязкая темно-коричневая жидкость; т. заст. ок. 5 °С, т-ра помутнения 50 °С (10 г/л); хорошо раств. в мягкой воде, этаноле, бензоле, плохо – в диэтиловом эфире, CCl_4, уайт-спирите; ККМ 0,8 г/л.

О. а. выпускают также под назв. Hostapal CV (Германия), Nonal (Япония), Syptopan (Франция).

О. а. с разветвленными алкильными радикалами биологически слаборазлагаемы (до 40%), с неразветвленными – разлагаются полностью. $ЛД_{50}$ 1,6–3,5 г/кг (крысы, внутрибрюшинно). Токсичность О. а. уменьшается с ростом числа оксиэтильных групп в молекуле.

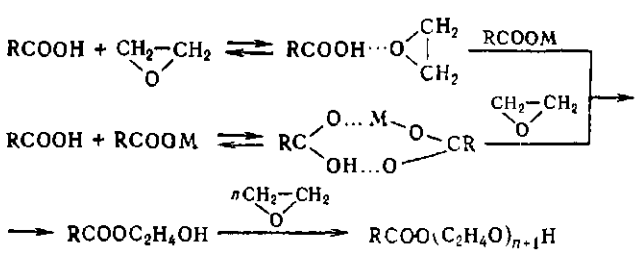
О. а. – антистатики, смачиватели (оптимальной способностью обладает О. а. с $R = C_9H_{19}$ и $n = 9$), солюбилизаторы, деэмульгаторы нефтяных эмульсий ($n = 20$), диспергаторы кальциевых мыл ($n = 15$), вспомогат. в-ва при нефтедобыче, ингибиторы коррозии при обессоливании нефти, компоненты техн. моющих и очищающих средств.

Лит.: Лебедев Н. Н., Швец В. Ф., «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, в. 3, с. 504–10; Бедина Ж. А. [и др.], «Нефтепереработка и нефтехимия», 1972, № 7, с. 43–45; Шенфельд Н., Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, пер. с нем., М., 1982. *С. И. Файнгольд.*

ОКСИЭТИЛИ́РОВАННЫЕ ЖИ́РНЫЕ КИСЛО́ТЫ (полиоксиэтиленалканоаты), техн. назв. соед. общей ф-лы $RCOO(C_2H_4O)_nH$, где R – алкил, алкенил C_7 и выше, $n \geqslant 1$. Неионогенные ПАВ. Р-римость О. ж. к. и т-ра застывания зависят от величины радикала R и кол-ва оксиэтильных групп.

Получают О. ж. к. действием этиленоксида на жирные к-ты или этерификацией жирных к-т полиэтиленгликолями.

В первом случае р-цию проводят при 120–200 °С и 0,196–0,686 МПа в присут. оснований (KOH, NaOH, CH_3ONa, R_3N); р-ция протекает через промежут. образование комплексов к-ты с этиленоксидом или к-ты с ее солью:



Побочные продукты – полигликолевые эфиры жирной к-ты, моно- и диэфиры этиленгликоля, полиэтиленгликоли. Использование в качестве катализаторов третичных аминов позволяет подавить образование побочных продуктов лишь на стадии образования моноэфира (его содержание в реакц. среде достигает 90–98%).

Этерификацию жирных к-т полиэтиленгликолями обычно проводят при 120–200 °С и пониж. давлении в присут. как кислотных (H_2SO_4, H_3PO_4, *п*-толуолсульфокислота и др.), так и щелочных (KOH, NaOH) катализаторов в атмосфере инертного газа (N_2 или CO_2).

Моноэфиры большой мол. массы получают при этерификации жирных к-т полиалкиленгликолями в присут. кислотных катализаторов; выход ок. 98%.

Определяют О. ж. к. ($n \leqslant 10$) методом ГЖХ с предварит. обработкой анализируемой пробы триметилсилилирующим агентом (чаще всего гексаметилендисилазаном) для перевода аддуктов в более летучие и термостойкие соед.; для высокоэтилир. производных жирных к-т используют в осн. экстракц. методы и адсорбц. хроматографию.

Осн. промышленные О. ж. к.: **стеарокс** – смесь полиоксиэтиленовых эфиров стеариновой к-ты, $n \sim 6$, содержит 90% осн. в-ва; светло-желтая или светло-коричневая сиропо- или пастообразная масса, т. заст. 32–33 °С; в воде образует устойчивые эмульсии; ПДК в воде 1,0 мг/л; **ОЖК-деэмульгатор нефтяных фракций** – смесь полиоксиэтиленовых эфиров синтетич. жирных к-т, $n \sim 15$, содержит 99% осн. в-ва; коричневая мазеобразная масса, хорошо раств. в воде, бензоле, плохо – в этаноле, диэтиловом эфире, в жесткой воде образует устойчивые эмульсии; ПДК 10 мг/л, ПДК в воде 3,0 мг/л.

О. ж. к. биологически слаборазлагаемы; $ЛД_{50}$ 5–10 г/кг (мыши, перорально).

О. ж. к. – активная основа синтетич. моющих ср-в типа «Кристалл», безжировые замасливатели при переработке натуральных и синтетич. волокон и нитей, деэмульгаторы нефтяных эмульсий, ингибиторы коррозии при обессоливании нефти, текстильно-вспомогат. в-ва (антистатики, мягчители, выравниватели, авиважные ср-ва).

Лит. см. при ст. *Оксиэтилированные амиламины.* *Ж. А. Бедина.*

ОКСИЭТИЛИ́РОВАННЫЕ СПИРТЫ́ (полиоксиэтиленалкиловые эфиры), техн. назв. соед. общей ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nH$, где R – алкил, алкенил или фторалкил C_8–C_{20}, $n > 1$. Неионогенные ПАВ. Р-римость в воде зависит от величины радикала R и кол-ва оксиэтильных групп в молекуле и уменьшается с повышением т-ры; раств. в орг. р-рителях.

Получают О. с. действием этиленоксида на алифатич. спирты при 140–160 °С в присут. 5%-ного р-ра щелочи, алкоголятов щелочных металлов, BF_3 или $SnCl_4$ при интенсивном перемешивании реакц. смеси; побочные продукты – полиэтилегликоли. Технические О. с. представляют собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров с разл. кол-вом оксиэтильных групп.

Индивидуальные О. с. получают взаимод. алкоголятов щелочных металлов с галогенопроизводными полиэтиленгликолей.

В зависимости от состава сырья и кол-ва оксиэтильных групп О. с. могут быть жидкими, мазе-, пастообразными или твердыми. Наиб. применение находят О. с., содержащие в орг. радикале 10–18 атомов углерода и 2–20 оксиэтильных групп.

Промышленные О. с. выпускают под торговыми назв. «синтанолы», «оксанолы» (СССР), Brij (США), Ukanil (Франция). Препарат ОС-20-в общей ф-ле $R = C_{18}$ (марка А), C_{14}–C_{18} (марка Б), $n = 20$; бесцв. или желтая воскообразная масса; содержание осн. в-ва 98%; т. заст. 33–36 °С, т-ра помутнения 88–92 °С (1%-ный водный р-р); хорошо раств. в мягкой и жесткой воде, бензоле, этаноле, плохо-в CCl_4, диэтиловом эфире, уайт-спирите; критич. концентрация мицеллообразования (ККМ) 0,2 г/л; ПДК в воде 0,1 мг/л. Синтанол ДС-10-в общей ф-ле $R = C_{10}$–C_{18}, $n = 8$–10; бесцв. или светло-желтая паста; содержание осн. в-ва 98–99%; т-ра помутнения 64–74 °С (1%-ный водный р-р); хорошо раств. в воде; ККМ 0,009% (по массе).

О. с. с разветвленными, а также фторзамещенными алкильными радикалами биологически менее разлагаемы, чем соед. с неразветвленными радикалами. $ЛД_{50}$ 2–5 г/кг (крысы, перорально).

О. с. – стабилизаторы суспензий, эмульгаторы, антистатики при переработке синтетич. волокон, обезжириватели шерсти и металлич. пов-стей, выравниватели при крашении кубовыми красителями, смачиватели, добавки в моющие композиции, диспергаторы.

Лит.: Глузман Е. М., Гернер М. М., Батовский В. Н., «Ж. прикл. химии», 1972, № 7, с. 1650–52; Шенфельд Н., Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, пер. с нем., М., 1982. *С. И. Файнгольд.*

ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛО́ЗА (гидроксиэтилцеллюлоза, натрозол, целлозайс, тилоза, валоцел, целлобонд и др.) $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$. В пром-сти применяют О. с с содержанием этиленоксидных звеньев 32–40%, $y = 2{,}0$–$2{,}5$, $x = 0{,}9$–$1{,}0$; мол. м. $(50$–$750) \cdot 10^3$. Твердое аморфное в-во белого цвета; насыпная масса 0,550–0,750 г/см^3; т. размягч. 135–140 °С, т-ра потемнения 205–210 °С, выше 250 °С обугливается. Хорошо раств. в воде (для 2%-ного водного р-ра n_D^{20} 1,336, плотн. 1,003 г/см^3 при 25 °С), в смесях этанол – вода (30:70), муравьиной к-те, этиленхлоргидрине, ДМСО, ДМФА и всех р-рителях целлюлозы. В водных р-рах совместима с хлоридами, нитратами и карбонатами, хуже – с сульфатами и фосфатами щелочных и щел.-зем. металлов и аммония, с большинством ПАВ, полярными орг. р-рителями, др. водорастворимыми синте-

тич. и прир. полимерами. Не кристаллизуется. Биологически не активна.

Конц. водные р-ры О. псевдопластичны; наиб. стабильны при pH 6,5–8,0; относительно устойчивы к ферментативному гидролизу (стерилизуют их нагревом). В сильнокислых и сильнощелочных средах в присут. кислорода О. гидролизуется с уменьшением мол. массы.

В водных р-рах О.–ПАВ (для 0,001–0,1%-ных р-ров $\gamma = 63–67$ мН/м). Из водных р-ров О. могут быть получены прозрачные пленки, устойчивые к маслам и орг. р-рителям, свету; плотн. 1,340 г/см^3; $\sigma_{раст}$ 25,50–27,51 МПа (50%-ная относит. влажность; 25 °С), относит. удлинение 14–40%, число двойных изгибов до разрушения более 10 тыс. Пластификаторы для пленок – глицерин, этаноламин, низшие гликоли, сорбит и др. Адгезия к стеклу, металлу и др. материалам повышается при добавлении протеиновых клеев, олигосахаридов (декстран) и водорастворимых синтетич. смол (напр., полиакриламид).

При взаимод. с мочевино-формальд. смолой, глиоксалем или др. полифункцион. соединениями О. теряет р-римость в воде. Введение в макромолекулу О. групп C_2H_5O, CH_3O, $NCCH_2CH_2O$ или др. повышает термопластичность, совместимость с орг. р-рителями, диэлектрич. св-ва, способность к комплексообразованию с поливалентными катионами и др. соединениями.

Получают О. взаимод. целлюлозы с этиленоксидом при 60–100 °С в присут. водного р-ра NaOH (в ряде процессов – в присут. орг. р-рителей, напр. вторичных или третичных спиртов, диоксана, петролейного эфира). В р-ции гидроксиэтилирования наиб. реакционноспособны гидроксильные группы у атома С-6 ангидроглюкозного звена.

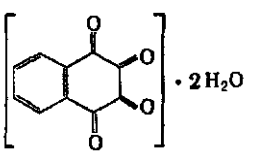
Применяют О. в разл. водных системах как загуститель и стабилизатор, напр.: в глинистых буровых и бетонных композициях, в красителях при печати по тканям, водоэмульсионных красках, жидких синтетич. моющих ср-вах, зубных пастах, как связующее в литейных произ-вах, как регулятор водоотдачи отделочных штукатурных масс в стр-ве и др. областях.

Мировое произ-во ок. 75 тыс. т/год (1985). Впервые О. синтезирована Э. Губертом в 1920.

Аэрозоли О. взрывоопасны; т. воспл. 190 °С, т. самовоспл. 372 °С, ниж. КПВ 24 г/м^3; ПДК 10 мг/м^3, ПДК в воде рыбохозяйств. водоемов 9 мг/л.

Лит.: Роговин З. А., Химия целлюлозы, М., 1972, с. 394; Целлюлоза и ее производные, под ред. Н. Байклза и Л. Сегала, пер. с англ., т. 2, М., 1974, с. 115–22; Прокофьева М. В. [и др.], «Пластические массы», 1982, № 9, с. 13–14.
М. В. Прокофьева.

ОКСОЛИ́Н (дигидрат 1,2,3,4-тетрагидронафталин-1,2,3,4-тетраона), мол. м. 224,17; бесцв. кристаллы; т. разл. 129–133 °С; хорошо раств. в воде, этаноле, ацетоне, плохо – в



диэтиловом эфире, практически не раств. в хлороформе. Водные р-ры нестойки, в присут. щелочей быстро темнеют. Получают О. восстановлением красителя кислотного оранжевого гидросульфитом Na с послед. окислением образовавшегося 1-амино-2-нафтола.

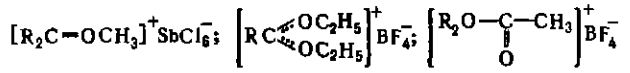
О. действует на РНК- и ДНК-содержащие вирусы гриппа, герпеса и др. Применяют для профилактики гриппа и лечения ринитов вирусной этиологии, вирусных заболеваний глаз, кожи и вирусных стоматитов.

Лит.: Першин Г. Н., Богданова Н. С., Химиотерапия вирусных инфекций, М., 1973, с. 40; Николаева И. С., [и др.], «Фармакология и токсикология», 1977, № 3, с. 346–48.
И. С. Николаева.

ОКСО́НИЕВЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (оксониевые соли, соли оксония), содержат положительно заряженный атом кислорода, связанный ковалентно с орг. остатками и(или) водородом и ионной связью с анионом.

Простейшие неорганические О. с. – соли гидроксония $[H_3O]^+X^-$, существующие обычно только в р-рах к-т; в кристаллич. состоянии получены лишь соед. с анионами BiF_6^-, AsF_6^- (т. разл. 193 °С) и SbF_6^- (т. разл. 357 °С).

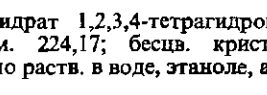
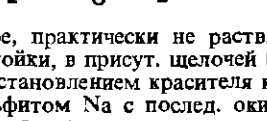
Органические О. с. в зависимости от числа орг. остатков у атома О подразделяют на первичные, вторичные и третичные. Наиб. устойчивы и больше всего изучены третичные О. с. Известны след. типы третичных О. с.: $[R_3O]^+X^-$, где R – алкил или арил; карбоксониевые (алкоксикарбониевые) соли – производные карбонильных соед. (напр., соед. ф-л I или II) и диалкилацилоксониевые соли (напр., III):



I II III

Карбоксониевые соед. м. б. представлены резонансом структур, напр.: $R_2C{=}\overset{+}{O}R' \leftrightarrow R_2\overset{+}{C}{-}OR'$. К О. с. относят также *пирилия соли* с оксониевым атомом кислорода в 6-членном ароматич. цикле и «оксановые» соед., в к-рых оксониевый атом кислорода соединен ковалентно с тремя атомами металла и ионной связью с анионом, напр. $[(ClHg)_3O]^+Cl^-$ или $[(Ph_3PAu)_3O]^+BF_4^-$.

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОКСОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, °С

Катион	Анион		
	$SbCl_6^-$	BF_4^-	$FeCl_4^-$
$(CH_3)_3O^+$	156–158	141	81
$(C_2H_5)_3O^+$	131	92	74
$(C_6H_5)_3O^+$ *	–	226	–
$(C_2H_5)_2\overset{+}{O}H$	149	–	53
$[C_6H_5CH{=}OCH_3]^+$	166	–	(с разл.) –
	121–123	164–166	–
$[(CH_3O)_2C{=}OCH_3]^+$	130–131	138	–
$[C_2H_5CH{=}OH]^+$	181	–	–
	112–114	–	–

* Т. пл. $[(C_6H_5)_3O]^+Br^-$ 182 °С, $[(C_6H_5)_3O]^+I^-$ 177–178 °С.

Свойства. О. с. – кристаллич. солеобразные в-ва (см. табл.), раств. в полярных р-рителях (ацетон, CH_3CN, CH_3NO_2, $C_6H_5NO_2$, жидкий SO_2), не раств. в диэтиловом эфире и углеводородах. Р-ры О. с. в воде электропроводны, по электрич. проводимости $[(CH_3)_3O]^+BF_4^-$ близок к KI.

Алифатические и ароматические О. с. различаются геометрией молекул. Катион $[(C_2H_5)_3O]^+$ имеет строение тригон. пирамиды с атомом О в вершине, расстояние между к-рым и плоскостью связанных с ним атомов углерода 0,0413 нм. В спектрах ПМР алифатических и ароматических О. с. наблюдается сдвиг сигналов соотв. α-Н-атома и *орто*-Н-атома в слабое поле примерно на 1 м. д. по сравнению с соответствующими простыми эфирами.

Алифатические О. с. устойчивы только при наличии комплексных анионов, обладающих слабыми нуклеоф. св-вами (BF_4^-, PF_6^-, $SbCl_6^-$ и т. п.), и легко разрушаются водой и спиртами. Особенно лабильны первичные и вторичные О. с., быстро гидролизующиеся уже влагой воздуха; для

третичных О. с. устойчивость в сильной степени зависит от природы аниона и уменьшается в ряду: $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_6^{2-} \gg SbCl_6^- > FeCl_4^- > AlCl_4^- > BF_4^- > ZnCl_3^-$. Ароматич. третичные О. с. очень устойчивы и химически довольно инертны, они не реагируют с водой и разлагаются лишь при сильном нагревании:

$$[(C_6H_5)_3O]^+I^- \xrightarrow{185\,^\circ C} C_6H_5I + (C_6H_5)_2O$$

Третичные алифатические О. с. – одни из самых сильных алкилирующих агентов, в очень мягких условиях легко алкилируют не только спирты, фенолы, орг. к-ты, амины, сульфиды, но и соед., не алкилирующиеся обычными реагентами (AlkHal, Alk_2SO_4), напр. амиды к-т, сложные эфиры, кетоны, сульфоксиды, тиофен (по атому серы):

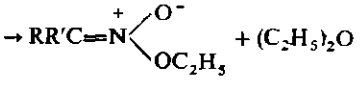
$$R_2C{=}O + [(C_2H_5)_3O]^+BF_4^- \rightarrow [R_2C{=}O{-}C_2H_5]^+BF_4^- + (C_2H_5)_2O$$

С помощью третичных алифатических О. с. синтезированы чрезвычайно реакционноспособные ацетали амидов к-т и лактамов, нитрилиевые соли (последние м. б. восстановлены до вторичных аминов) и эфиры нитроновых к-т, напр.:

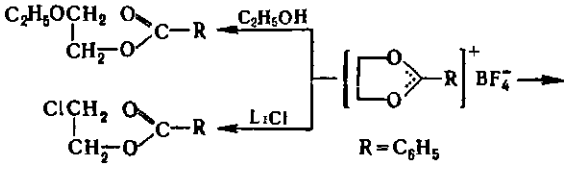
$$(CH_3)_2NCHO + [R_3O]^+BF_4^- \rightarrow [(CH_3)_2NCH{=}OR]^+BF_4^- \xrightarrow{RONa} (CH_3)_2NCH(OR)_2$$

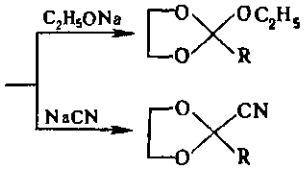
$$RC{\equiv}N + [(C_2H_5)_3O]^+BF_4^- \rightarrow [RC{\equiv}N{-}C_2H_5]^+BF_4^- + (C_2H_5)_2O$$

$$RR'C{=}NO_2^- + [(C_2H_5)_3O]^-BF_4^- \rightarrow$$



Карбоксониевые соед. могут реагировать с нуклеофилами по атому О или по атому С, напр.:

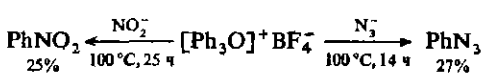




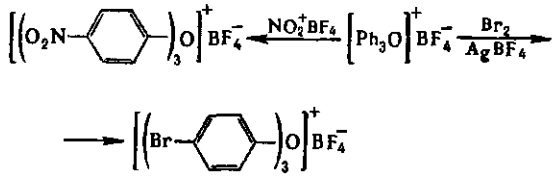
О. с. могут использоваться для замены анионов в ониевых солях, напр.:

$$[Ar_2I]^+I^- + [(C_2H_5)_3O]^+BF_4^- \rightarrow [Ar_2I]^+BF_4^- + (C_2H_5)_2O + C_2H_5I$$

Соли трифенилоксония в отличие от своих алифатич. аналогов плохо реагируют с нуклеофилами:



Они также трудно вступают в р-ции электроф. замещения; при этом в отличие от др. ароматич. ониевых соед. (см., напр., *Галогениевые соединения*) замещение протекает в *пара*-положение, напр.:



Получение и применение. Общие способы получения третичных О. с. 1) Действием алкилгалогенидов на эфираты BF_3 или $SbCl_5$:

$$R_2O \cdot BF_3 + R'F \rightarrow [R_2OR']^+BF_4^-$$

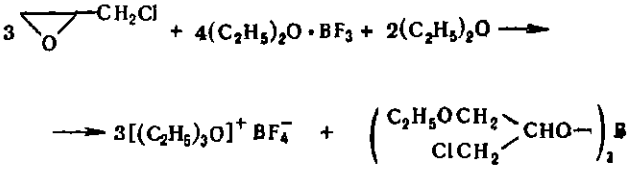
2) Взаимод. простых эфиров с алкилгалогенидами в присут. безводного $AgBF_4$:

$$R_2O + R'Hal \rightarrow [R_2OR']^+BF_4^-$$

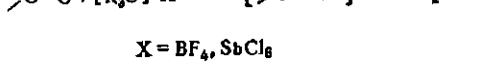
3) Алкилированием гидроксониевых солей или первичных и вторичных О. с. диазометаном, напр.:

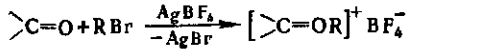
$$[H_3O]^+SbCl_6^- + 3CH_2N_2 \rightarrow [(CH_3)_3O]^+SbCl_6^- + 3N_2$$

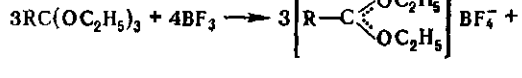
Борофторид триэтилоксония получают след. образом:

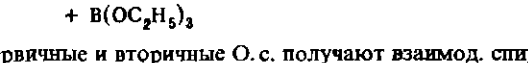


Третичные карбоксониевые соли получают: алкилированием карбонильных соед. третичными О. с. или алкилгалогенидами в присут. безводного $AgBF_4$, а также действием BF_3 или $SbCl_5$ на ортоэфиры:





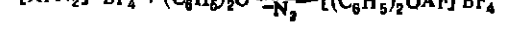


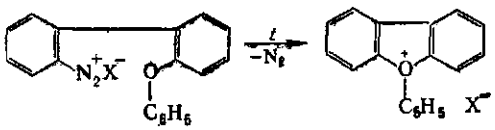


Первичные и вторичные О. с. получают взаимод. спиртов, простых эфиров или кетонов с комплексными к-тами $[H_4Fe(CN)_6$, $H_3Fe(CN)_6$, $H_3Co(CN)_6$, $H_2PtCl_6]$ или с галогенидами металлов ($SbCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$) и безводным HCl. Р-цию проводят при т-ре от -70 до $-80\,^\circ C$ при полном отсутствии влаги, напр.:

$$ROH + HCl + SbCl_5 \rightarrow [ROH_2]^+SbCl_6^-$$

Ароматические О. с. получают термолизом борофторидов арилдиазония в дифениловом эфире или внутримол. циклизацией нек-рых диазосоед., напр.:



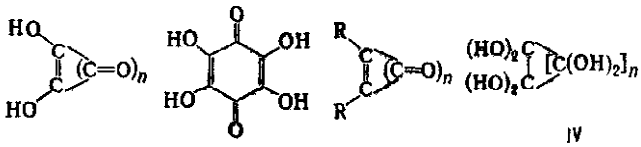


О. с. применяют гл. обр. в качестве катализаторов катионной полимеризации и как алкилирующие агенты. Иногда их используют для активации инертных карбонильных групп и в качестве акцептора гидрид-иона.

Лит.: Несмеянов А. Н., Избр. труды, т. 2, М., 1959, с. 458–60, 467–72; т. 3, М., 1959, с. 325–65; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 6, Tl 3, Stuttg., 1965, S. 325–65; Perst H., Oxonium ions in organic chemistry, N. Y., 1971. *Т. П. Толстая.*

ОКСОСИНТЕЗ, то же, что *гидроформилирование*.

ОКСОУГЛЕРОДЫ, орг. соед., в к-рых все (или почти все) атомы углерода входят в состав карбонильных групп (или связаны с енольными гидроксильными), а также гидратир. формы этих соединений. Обычно к О. относят след. алициклич. соед. (см. табл.): оксоуглеродные к-ты (ф-лы I и II), соответствующие им оксоуглеродные анионы $(O\cdots C)^{2-}_{n+2}$ и $(O\cdots C)^{4-}_{6}$, семиоксоуглеродные к-ты (III) и пергидроксициклоалканы (IV).



I II III IV

Соед. IV – полностью гидратир. формы неизвестной до сих пор группы О. – циклоалканполионов, олигомеров оксида углерода. Попытки их дегидратации приводят лишь к продуктам раскрытия и сужения цикла. Однако известны нек-рые производные циклоалканполионов, напр. гидразоны V.

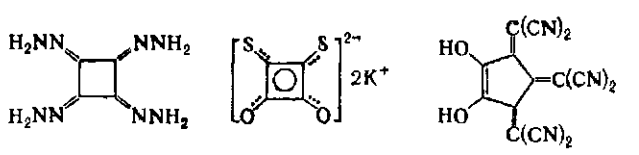
Восстановление соед. IV действием SO_2 приводит к соответствующим оксоуглеродным к-там. Обратные р-ции осуществляются окислением Br_2 или HNO_3. Тригидрат тригидроксибензохинона образуется также при окислении инозита (гексагидроксициклогексана).

НЕКОТОРЫЕ ОКСОУГЛЕРОДЫ

Название	Ф-ла	*n*
Дельтовая (треугольная) к-та	I	1
Квадратная к-та	I	2
Кроконовая к-та	I	3
Родизоновая к-та	I	4
Тетрагидроксибензохинон	II	–
Семиквадратная (дезоксиквадратная) к-та	III*	2
Октагидроксициклобутан	IV	2
Лейконовая к-та	IV	3
Тригидроксиоктагидрат	$IV \cdot 2H_2O$	4

* R = H.

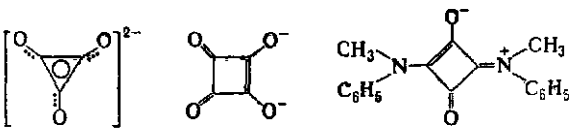
Известны аналоги О. – «псевдооксоуглероды», в к-рых атомы кислорода частично или полностью замещены на атомы S, Se, группы NR, $C(CN)_2$ и т. п., напр. соединения ф-л V – VII.



V VI VII

Оксоуглеродные к-ты – кристаллич. соед.; дельтовая и квадратная к-ты – бесцветны, кроконовая – желтого цвета, родизоновая – оранжево-красного, тетрагидроксибензохинон – темно-синего. Относятся к сильным к-там, образуют устойчивые соли.

Оксоуглеродные анионы имеют плоское симметричное строение. Анион дельтовой к-ты (ф-ла VIII) представляет собой ароматич. систему. Как показывают расчеты, для анионов квадратной (скварат-анион; IX), кроконовой и родизоновой к-т энергии резонанса ничтожны, тем не менее эти анионы проявляют ароматич. св-ва, в частности повыш. устойчивость.



VIII IX X

Оксоуглеродные к-ты образуют разл. производные (напр., ф-ла III; R = OR′, Hal, NR'_2). Для квадратной к-ты помимо обычных 1,2-замещенных существуют изомерные 1,3-замещенные производные – скварсны (квадрены), напр. 1,3-диаминопроизводные (X).

Квадратную к-ту получают гидролизом полигалоген- или полиалкоксизамещенных циклобутена; дельтовую – гидролизом 1,2-диалкокси-3,3-дихлорциклопропенов, а также из *бис*-(триметилсилильного) производного квадратной к-ты в результате сужения цикла; К-соли родизоновой и кроконовой к-т – при взаимод. CO с металлич. K в присут. O_2.

Нек-рые производные квадратной к-ты представляют интерес как лек. препараты и гербициды; нек-рые скварены – красители, фоточувствит. материалы, орг. проводники, стабилизаторы для пластмасс; семиквадратная к-та – микотоксин («мошилиформин»).

Впервые кроконовую к-ту синтезировал Л. Гмелин в 1825, родизоновую – И. Геллер в 1837, квадратную – Дж. Парк с сотрудниками в 1959, дельтовую – Р. Вест и Д. Эджерминг в 1975.

Лит. Oxocarbons, ed. by R. West, N. Y., – [a. o.], 1980; Schmidt A. H., «Janssen Chimica Acta», 1986, v. 4, № 2, p. 3–28; Aihara Iun-ichi, «Bull. Chem. Soc. Japan», 1987, v. 60, № 6, p. 2268–70. *Е. М. Рохлин.*

ОКТАДЕЦИЛАМИН (1-октадеканамин, стеариламин) $CH_3(CH_2)_{16}CH_2NH_2$, мол. м. 269,5; бесцв. кристаллы; т. пл. 52,9 °С, т. кип. 348,8 °С, 176,1 °С/2 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8618; n_D^{20} 1,4522; р-римость (г на 100 мл р-рителя при 30 °С): в метаноле – 95, 95%-ном этаноле – 75, бензоле – 52, гексане – 27,9; практически не раств. в воде.

О. обладает св-вами первичных алифатич. *аминов*. Сульфаты, фосфаты, нитраты, олеаты, стеараты О. не раств. в воде; хлориды, ацетаты, формиаты образуют с водой мицеллярные р-ры с понижением поверхностного натяжения до 35 мН/м.

В пром-сти для синтеза О. используют гл. обр. превращ. стеариновой к-ты по схеме:

$$C_{17}H_{35}COOH + NH_3 \xrightarrow[-2H_2O]{Al_2O_3,\ 350-400\,^\circ C} \rightarrow C_{17}H_{35}CN \xrightarrow{H_2,\ 80-150\,^\circ C} O.$$

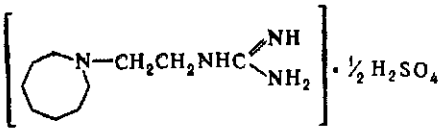
Осн. пром. продукт – флотамин, представляющий собой светлую воскообразную массу, содержащую до 94% О., ок. 2% октадециламида и 0,5% октадецилнитрила; т. заст. 34–35 °С, т. воспл. 195 °С, т. всп. 170 °С.

N-Гидроксиэтилир. производные и соли О. – масло- и водорастворимые катионные ПАВ. Применяются в качестве эмульгаторов и добавок к битумам в дорожном стр-ве; флотоагентов прямой и обратной флотации при обогащении калийных и фосфоритных руд, полевого шпата, слюды; антислеживателей неорг. солей и удобрений; ингибиторов коррозии в кислых средах; деэмульгаторов необработанной нефти в нефтяной пром-сти; компонентов антистатиков; отвердителей эпоксидных смол.

Производные и соли О. токсичны по отношению к бактериям и микроорганизмам; $ЛД_{50}$ 5,5 г/кг (белые крысы, внутрижелудочно), ПДК в воде 1 мг/м³.

Лит.: Алифатические амины. [Обзорная информация НИИТЭХим], М., 1976; Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона, Л., 1984. *А. П. Мороз.*

ОКТАДИ́Н (сульфат N-(2-гуанидиноэтил)азациклооктана, гуанетидин), мол. м. 247,35; бесцв. кристаллы; т. пл. 273 °С (с разл.); плохо раств. в воде (ок. 1,5% при 20 °С), этаноле,



хорошо – в минер. к-тах и щелочах, не раств. в орг. р-рителях. Получают из гептаметиленимина через промежут. образование N-(2-аминоэтил)азациклооктана, к-рый конденсируют с сульфатом S-метилизотиомочевины.

О. – симпатолитич. ср-во. В организме накапливается в гранулах адреиергич. нервных окончаний и вытесняет из них медиатор норадреналин, к-рый разрушается моноаминоксидазой; в результате нарушается передача возбуждения с симпатических нервов на сосуды и сердце, вследствие чего сосуды расширяются, сокращения сердца становятся реже и артериальное давление понижается. О. применяют при тяжелых формах артериальной гипертонии.

Лит.: Maxwell R. A., в кн.: Pharmacology of antihypertensive drugs, ed. by A. Scriabine, N. Y., 1980, p. 127. *Б. А. Медведев.*

ОКТАНА́ЛЬ (октиловый альдегид, каприловый альдегид) $CH_3(CH_2)_6CHO$, мол. м. 128,22; бесцв. или желтоватая жидкость с резким жирным запахом, сходным с запахом гептаналя, при сильном разбавлении приобретает апельсиновый запах; т. пл. −27 °С, т. кип. 171–173 °С, 81 °С/32 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8211; n_D^{20} 1,4217; давление пара (20 °С) 98,25 Па; раств. в этаноле, эфирных маслах, пропиленгликоле и др. орг. р-рителях, не раств. в воде. Обладает всеми св-вами *альдегидов*. Идентифицируют О. в виде оксима (т. пл. 60 °С), семикарбазона (т. пл. 101,5 °С) и 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 106 °С). Содержится в небольшом кол-ве в апельсиновом, мандариновом, лимонном, лемонграссовом и нек-рых др. эфирных маслах. Получают О. каталитич. окислением или дегидрированием октилового спирта. Используют как компонент парфюм. композиций и пищ. ароматизаторов, а также для получения душистого в-ва – α-гексилкоричного альдегида и в орг. синтезе. Т. всп. 55 °С. *Л. А. Хейфиц.*

ОКТА́НОВОЕ ЧИСЛО́, показатель, характеризующий детонац. стойкость топлив для карбюраторных двигателей внутр. сгорания. Численно равно содержанию (в % по объему) изооктана в его смеси с *н*-гептаном, при к-ром эта смесь эквивалентна по детонац. стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытаний. Изооктан трудно окисляется даже при высоких степенях сжатия, и его детонац. стойкость условно принята за 100 единиц. Сгорание в двигателе *н*-гептана даже при невысоких степенях сжатия сопровождается детонацией, поэтому его детонац. стойкость принята за 0. Для оценки О. ч. выше 100 создана условная шкала, в к-рой используют изооктан с добавлением разл. кол-в тетраэтилсвинца.

Детонац. испытания проводят на полноразмерном автомобильном двигателе или на спец. установках с одноцилиндровыми двигателями. На полноразмерных двигателях в стендовых условиях определяют т. наз. фактическое октановое число (ФОЧ), в дорожных условиях – дорожное октановое число (ДОЧ). На спец. установках с одноцилиндровым двигателем определение О. ч. принято проводить в двух режимах: более жестком (моторный метод) и менее жестком (исследовательский метод). О. ч. топлива, устаиовленное

ОКТАНОВЫЕ ЧИСЛА, УСТАНОВЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМ (ОЧИ) И МОТОРНЫМ (ОЧМ) МЕТОДАМИ

Вещество	ОЧМ	ОЧИ
Метан	110	107,5
Пропан	100	105,7
Бутан	91,0	93,6
Изобутан	99,0	101,1
Пентан	61,7	61,7
2-Метилбутан	90,3	92,3
2,2,3-Триметилбутан (триптан)	101,0	105,0
1-Пентен	77,1	90,9
2-Метил-1-бутен	81,9	101,3
2-Метил-2-бутен	84,7	97,3
Метилциклопентан	80,0	91,3
Циклогексан	77,2	83,0
Бензол	111,6	113,0
Толуол	102,1	115,7
Бензины прямой перегонки	41–56	43–58
Бензины термич. крекинга	65–70	70–75
Бензины каталитич. крекинга	75–81	80–85
Бензины каталитич. риформинга	77–86	83–97
Полимербензин	85	100
Алкилат	90	92
Алкилбензол	100	107
Метил-*трет*-бутиловый эфир	–	117*

* О. ч. определено при смешении с бензином.

исследовательским методом, как правило, несколько выше, чем О. ч., установленное моторным методом (см. табл.). Разность между этими О. ч. характеризует чувствительность топлива к режиму работы двигателя.

Т. к. при эксплуатации полноразмерного двигателя на переменных режимах происходит фракционирование бензина, необходимо раздельно оценивать детонац. стойкость его легких и тяжелых фракций. О. ч. бензина с учетом его фракционирования в двигателе получило назв. октанового числа распределения (ОЧР). В связи со сложностью определения О. ч. на двигателях разработаны методы косвенной оценки детонац. стойкости по физ.-хим. показателям и по характеристикам низкотемпературной р-ции газофазного окисления, имитирующего предпламенные процессы.

Углеводороды, содержащиеся в топливах, значительно различаются по детонац. стойкости: наибольшие О. ч. имеют ароматич. углеводороды и парафиновые углеводороды разветвленного строения, наименьшие О. ч. – парафиновые углеводороды нормального строения. Среди топлив нефтяного происхождения наиб. высокие О. ч. имеют бензины, полученные каталитическим риформингом и крекингом, наименьшие О. ч. у бензинов прямой перегонки (см. табл.).

Повышение О. ч. топлив достигается добавлением высокооктановых компонентов и антидетонац. присадок (см. *Антидетонаторы моторных топлив*).

Лит.: Гуреев А. А., Жаров Ю. М., Смидович Е. В., Производство высокооктановых бензинов, М., 1981; Гуреев А. А., Сергин Е. П., Азев В. С., Квалификационные методы испытания нефтяных топлив, М., 1984. *А. А. Гуреев.*

ОКТАНО́ЛЫ, см. *Октиловые спирты.*

ОКТА́НТОВ ПРА́ВИЛО, см. *Хироптические методы.*

ОКТА́НЫ (от греч. óktō – восемь) C_8H_{18}, мол. м. 114,224. Существует 18 изомерных октанов. В статье описаны нормальный октан $CH_3(CH_2)_6CH_3$ и изооктан $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$ (2,2,4-триметилпентан). О. – бесцв. жидкости (см. табл.) со слабым запахом прямогонного бензина, неограниченно смешиваются с углеводородами, плохо раств. в диэтиловом эфире, ацетоне и этаноле, практически не раств. в воде; изооктан образует бинарные азеотропные смеси с бензолом, метанолом, этанолом и др. спиртами.

О. – типичные алифатич. углеводороды. При пиролизе октана образуются в осн. метан, этан, этилен; при крекинге на алюмосиликатном катализаторе возрастает выход углеводородов C_3–C_5; в присут. ароматизирующих катализа-

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОКТАНОВ

Показатель	Октан	Изооктан
Т. пл., °С	−56,798	−107,38
Т. кип., °С	125,667	99,24
d_4^{20}	0,7026	0,6919
n_D^{20}	1,3974	1,39145
$t_{крит}$, °С	296,2	–
$p_{крит}$, МПа	2,464	–
$d_{крит}$, кг/м³	235,0	–
C_p^0, кДж/(кг·К)	1,641	1,648
S_{298}^0, кДж/(кг·К)	4,088	3,699
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	−207,94	−224,68
$\Delta H_{сгор}^0$, кДж/моль	−5474,37	−5464,99
$\Delta G_{обр}^0$, кДж/моль	16,32	12,552
КПВ, % по объему	0,95–6,5	0,95–6
Т. самовоспл., °С	220	430
Т. всп., °С	13	−9

торов (Pt/C, оксиды Cr, Mo, V на Al_2O_3) при 450–500 °С с высоким выходом образуется смесь *о*-ксилола и этилбензола. Изооктан при нагр. до 500–570 °С превращается в смесь метана и изобутилена с небольшим содержанием этана, этилена, пропилена и водорода; при каталитич. крекинге в присут. WS_2 при 400 °С и давлении 25 МПа или с $AlCl_3$ и HCl при 20–140 °С образуется в осн. изобутан; с алюмосиликатами при 500 °С – метан, бутан, изобутан, бутилен и изобутилен, а при 550 °С также пропилен.

Октан содержится в бензиновой фракции нефти и продуктах ее деструктивной переработки, в *алкилате*, образуется при синтезе углеводородов по методу Фишера–Тропша. В пром-сти его выделяют из указанных продуктов ректификацией в сочетании с селективной адсорбцией на цеолитах или комплексообразованием с мочевиной. В лаб. условиях получают гидрированием октенов, по р-ции Вюрца из 1-хлорбутана и др.

Технически чистый изооктан получают димеризацией изобутилена с послед. гидрированием на никелевом или медно-хромовом катализаторе. При алкилировании изобутана изобутиленом в присут. H_2SO_4, HF или др. кислотных катализаторов получают техн. изооктан, содержащий значит. кол-ва изомерных октанов разветвленного строения и продуктов полиалкилирования (т-ра выкипания 98–185 °С, октановое число 92–97).

Применяют октан в произ-ве ксилолов, октанола, октаналя, а также как р-ритель. Как компонент бензина большого значения не имеет из-за низкой детонац. стойкости (октановое число 19). Применение изооктана обусловлено его высокой детонац. стойкостью (октановое число принято за 100). Технически чистый изооктан используется в качестве первичного эталонного топлива для определения сортности бензина, технический – как компонент авиац. бензинов. Хим. превращ. изооктана практич. значения не имеют.

Октаны легко воспламеняются, в смеси с воздухом взрывоопасны. Нетоксичны, не обладают аллергенными и канцерогенными св-вами.

Лит.: Петров Ал. А., Химия алканов, М., 1974. *А. А. Братков.*

ОКТИЛОВЫЕ СПИРТЫ (октанолы) $C_8H_{17}OH$, мол. м. 130,23; бесцв. маслянистые жидкости (см. табл.) с характерным запахом; хорошо раств. в этаноле, петролейном эфире, плохо – в воде. Кроме индивидуальных О. с. известны их смеси: изооктанол – смесь 3,4-, 3,5- и 4,5-диметилгексанолов (ок. 20, 30 и 30% соотв.), 3- и 5-метилгептанолов (ок. 15%), неидентифицир. спиртов (ок. 5%); смешанные О. с. – смесь 2-этил-4-метил-1-пентанола (ок. 70%) и 2-этил-1-гексанола (ок. 30%). О. с. обладают всеми св-вами, характерными для *спиртов*.

Получают О. с. синтетич. путем или выделяют из прир. сырья. Для получения 1-О. используют гидрирование октановой к-ты и ее эфиров или октиловых эфиров жирных к-т, содержащихся в кокосовом масле; он образуется также при р-ции этилена с алюминийорг. соед. с послед. окислением и гидролизом. 2-О. получают щелочным гидролизом касторового масла с послед. пиролизом рицинолеата Na:

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COONa \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3 + (CH_2)_5(COOH)_2$$

Изооктанол выделяют из продуктов оксосинтеза гептеновой фракции, образующейся при сополимеризации пропилена с бутиленом. О. с. получают также оксосинтезом из пропилена с послед. альдольной конденсацией полученных альдегидов.

Наиб. применение О. с. находят в виде производных: эфиры дикарбоновых к-т, напр. диоктил- и диизооктилфталаты, диэфиры адипиновой, азелаиновой, себациновой к-т, а также 1,10-дикарбоновой к-ты и триэфиры фосфорной к-ты используют в качестве пластификаторов ПВХ и др. пластмасс; их применяют в материалах, предназначенных для контакта с пищ. продуктами и в морозостойких пластификаторах кабельной изоляции и искусств. кожи; как компоненты консистентных смазок, гидравлич. и тормозных жидкостей; эфиры трехосновных к-т – в высокотемпературной электроизоляции; глицидиловые эфиры – в качестве регуляторов вязкости жидких эпоксидных смол; триалкилфосфаты изооктанола – как антиоксиданты пластмасс. О. с. применяют также как добавки для регулирования вязкости при эмульсионной полимеризации ПВХ, в очистке тканей и холоднокатаных сталей, при бурении нефтескважин и в процессах вторичного извлечения нефти, в красках и чернилах для текстильных изделий, в качестве добавки к дрожже-

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОКТИЛОВЫХ СПИРТОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т кип., °С	d_{20}^{20}	n_D^{20}	η, мПа·с	Т. самовоспл., °С
1-Октанол (*н*-октиловый спирт) $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	−16,7	194,45	0,8273	1,4295	8,4	178
(±)-2-Октанол* (каприловый спирт) $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$	−31,6	180	0,8205	1,4238	8,2	–
2-этил-1-гексанол $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$	−70	184	0,8340	1,4316	9,8	–
3,5-диметил-1-гексанол $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2OH$	–	182,5	0,8297	1,4250	–	–
2,2,4-триметил-1-пентанол $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	−70	168	0,839	1,4300	–	150
Изооктанол	–	185–190	0,8315	1,4308	–	185

* Для (+)-2-октанола т. кип. 86 °С/20 мм рт. ст., d_{20}^{20} 0,8216, n_0^{20} 1,4264, $[\alpha]_D^{20}$ +10,2.

вому тесту, как р-рители при экстракции металлов и фосфорной к-ты, добавки к твердым топливам, в качестве стабилизатора орг. пероксидных соединений.

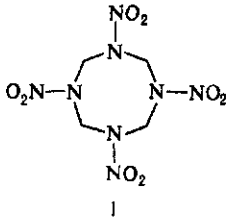
О. с. раздражают слизистые оболочки, поражают зрение и паренхиматозные органы, относительно слабо раздражают кожу. ПДК для 1-О. 10 мг/м^3; для изооктанола $ЛД_{50}$ 1,5 г/кг (крысы, перорально).

См. также *2-этилгексанол.*

Лит. Вредные вещества в промышленности. Справочник, под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной, 7 изд., т. 1, Л., 1976, с. 375; «Chem. Market. Rep.», 1988, v. 233, № 7; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y., 1978.

Н. С. Баринов

ОКТОГЕ́Н (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан, циклотетраметилентетрамин, HMX), соед. ф-лы I, термостойкое бризантное ВВ, мол. м. 296,17; бесцв. кристаллы; т. пл. 278,5–280 °С (с разл.); $\Delta H^0_{обр}$ −74,9 кДж/моль. Существует в 4 кристаллич. модификациях. β-О.– кристаллич. решетка моноклинная (a = 0,650 нм, b = 1,093 нм, c = = 0,732 нм, β = 103,3°), стабилен при комнатной т-ре, существует до 115 °С, плотн. 1,92 г/см^3; α-О.– кристаллич. решетка орторомбическая (a = 1,540 нм, b = 2,389 нм, c = 0,593 нм), метастабилен при комнатной т-ре, существует от 115 до 156 °С, плотн. 1,87 г/см^3; γ-О.– кристаллич. решетка моноклинная (a = 0,1095 нм, b = 0.793 нм, c = 1,461 нм, β = 119,4°), метастабилен при комнатной т-ре, существует при ~ 156 °С, плотн. 1,82 г/см^3; δ-О.– кристаллич. решетка гексагональная (a = 0,766 нм, c = 0,3249 нм), нестабилен при комнатной т-ре, существует от 156 С до т-ры плавления, плотн. 1,76 г/см^3. Для наиб. стабильной β-модификации (по зарубежным данным) ΔH взрыва −5526 кДж/моль, скорость детонации 9124 м/с (при плотн. 1,9 г/см^3); объем газообразных продуктов взрыва 782 л/кг, обладает высокой чувствительностью к удару; т. всп. 337 °С.



I

О. практически не раств. в метаноле, этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, воде; р-римость (% по массе) в ацетоне при 22 °С 2,1, при 50 °С 4,0. С ДМФА, диметилацетамидом, диметиланилином О. образует мол. комплексы.

О. химически относительно инертен. При обработке р-ром щелочи в водном ацетоне или конц. р-рами минер. к-т подвергается гидролизу. Устойчив на свету.

Получают О. гл. обр. действием на гексаметилентетрамин (уротропин) конц. HNO_3 в среде CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и NH_4NO_3 (выход 40–50%). От примесей гексогена О. очищают, напр., переводом его в комплексы обработкой ДМФА, к-рые после фильтрования разрушают водой. При перекристаллизации продукта β-модификацию выделяют при медленном охлаждении горячего насыщ. р-ра О. в ацетоне, ацетонитриле или нитрометане; α-модификацию – при кристаллизации из тех же р-рителей при быстром охлаждении.

О. в индивидуальном виде и в виде разл. смесей используют при взрывных работах в высокотемпературной среде – в глубоких и сверхглубоких скважинах, при разгрузке и ремонте доменных печей. Смесь О. с тротилом – октол – компонент твердых ракетных топлив. О., флегматизированный нек-рыми полимерами, парафином, церезином и др., применяют для снаряжения боеприпасов.

Н. А. Орлова.

ОЛЕАНДОМИЦИ́Н, см. *Макролиды.*

ОЛЕИ́НОВАЯ И ЭЛАИДИ́НОВАЯ КИСЛО́ТЫ, соотв. *цис-* и *транс*-9-октадеценовые к-ты $CH_3(CH_2)_7CH{=}{=}CH(CH_2)_7COOH$; мол. м. 282,47. Не раств. в воде; *цис-* и *транс*-изомеры отличаются по ряду физ. св-в (см. табл.). Сочетают хим. св-ва олефинов и карбоновых к-т: образуют производные по карбоксильной группе, присоединяют Hal_2, H_2 по двойной связи. При действии сильных окислителей (O_3, $KMnO_4$) образуют смесь азелаиновой и пеларгоновой к-т, что используется для их пром. получения.

СВОЙСТВА ОЛЕИНОВОЙ И ЭЛАИДИНОВОЙ КИСЛОТ

Показатель	Олеиновая к-та	Элаидиновая к-та
Т. пл., °С	α-форма 13,4 β-форма 16,3	44,0
Т. кип., °С/мм рт. ст.	228/15	234/15
d^{20}_4	0,8735	0,8730
n_D	1,4582 (20 °С)	1,4499 (45 °С)
γ, мН/м	32,8 (20 °С) 27,9 (90 °С)	26,6 (90 °С)
μ, Кл·м (диоксан, 25 °С)	$5{,}76\cdot10^{-30}$	$5{,}73\cdot10^{-30}$
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	−1123,7	−1053,2
ε	2,28 (95 °С)	2,48 (100 °С)
Р-римость (г) в 100 г р-рителя		
метанол	4,0*, 25,0**	0,18*
ацетон	5,2*, 870**	0,26*
этилацетат	5,9*	0,29*
диэтиловый эфир	17,9*, 195**	1,40*

* При −20 °С. ** При 0 °С.

цис,транс-Изомеризация, происходящая в присут. разл. катализаторов (NO_2, SO_2, S, Se, алифатич. нитрилы), обратима: равновесная смесь содержит 75–80% элаидиновой к-ты.

Олеиновая к-та – наиб. распространенная в природе непредельная к-та. Входит в состав растит. масел (в оливковом масле до 81%, в подсолнечном – до 40%, в арахисовом до 66%) и животных жиров (в говяжьем жире 41–42%, в свином – 37–44%, в тресковом – 30%). Олеиновая к-та образуется в природе путем дегидрирования стеариновой к-ты (аэробный путь в организме животных) или удлинением цепи ненасыщ. жирных к-т (анаэробный путь в микроорганизмах). Присутствие олеиновой к-ты в жире животных обеспечивает его устойчивость к пероксидному окислению. Элаидиновая к-та в природе не встречается.

Соли и эфиры олеиновой к-ты наз. олеатами.

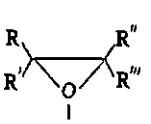
Олеиновую к-ту получают гидролизом жиров и растит. масел с послед. фракционированием образующейся смеси жирных к-т и многократной кристаллизацией из метанола или ацетона при −40 °С. Техн. олеиновая к-та – олеин, жидкий или пастообразный продукт от желтого до темно-коричневого цвета, т. заст. 10–34 °С. Олеин содержит примеси насыщ. и ненасыщ. жирных к-т, в состав нек-рых его сортов входит до 15% (по массе) нафтеновых к-т.

Олеиновую к-ту и ее соли применяют в качестве компонентов моющих ср-в, олиф, лаков, эмульгаторов, флотореагентов; эфиры олеиновой к-ты – в качестве пластификаторов целлюлозы, ароматизирующих в-в в пищ. пром-сти; метилолеат – стандартное в-во в хроматографии, текстильно-вспомогат. в-во, используется в произ-ве олеилового (одеинового) спирта; этилолеат – компонент аппретов, придающих тканям водоотталкивающие св-ва, р-ритель гормонов, витаминов, составная часть гиполипидемич. лек. ср-ва линетола, смазка при формовании изделий из полимеров.

Д. В. Иоффе

О́ЛЕУМ, см. *Серная кислота.*

ОЛЕФИ́НОВ ОКСИ́ДЫ (оксираны, алкиленоксиды, α-окиси), соед. общей ф-лы I, где R – R‴ = H, Alk, Ar.



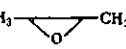
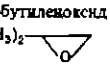
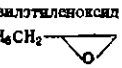
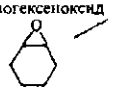
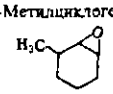
I

Называют О. о. как производные простейшего О. о. – оксирана (этиленоксида, в ф-ле I R – R‴ = H) или по назв. соответствующего олефина, напр. метилоксиран, или пропиленоксид.

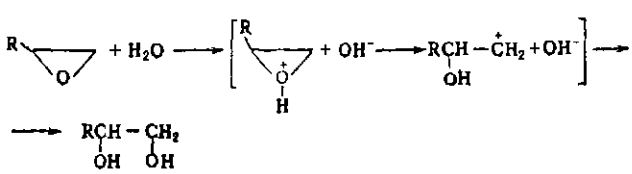
О. о., кроме этиленоксида, – жидкости или твердые в-ва (см. табл.) с легким эфирным запахом; хорошо раств. в орг. р-рителях, низшие – в воде. По сравнению с простыми эфирами или углеводородами близкой мол. массы О. о. кипят при более высоких т-рах. В ИК спектре характеристич. полосы поглощения в области 1250 см$^{-1}$ (валентные колебания кольца), 950–810 см$^{-1}$ и 840–750 см$^{-1}$.

Длина связи С—С 0,147 нм, С—О 0,144 нм, внутр. угол СОС 61°24′; для этиленоксида μ $6{,}27 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

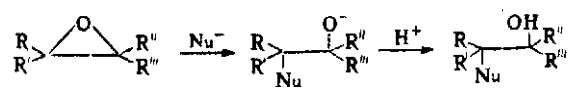
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ ОЛЕФИНОВ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Этиленоксид	44,05	−112	10,7	0,8827	1,3646
Пропиленоксид	58,05	−112	34,3	0,8311	1,3660
1-Бутиленоксид	72,11	–	63,3	0,837 (17 °С)	1,3851
транс-2-Бутиленоксид 	72,11	−32,6	54,2	0,8043 (10 °С)	1,3739
цис-2-Бутиленоксид	72,11	−30	60,5–60,67	0,8260	1,3825
Изобутиленоксид 	72.11	–	52,0	0,8112	1,3730
Стиролоксид	120,11	–	192,0	1,0523	1,5331 (25 °С)
Бензалэтиленоксид 	134,13	–	98–100/17 *мм* рт. ст.	1,006	–
Циклопентеноксид	84,19	–	102	–	1,4330 (29 °С)
Циклогексеноксид 	98,15	–	131	0,9663	1,4519
3-Метилциклогексеноксид 	112,17	–	143–144	0,93	–

Хим. св-ва О. о. определяются их высокой реакц. способностью, связанной с относит. легкостью размыкания напряженного 3-членного цикла. Для О. о. характерны р-ции присоединения, протекающие с разрывом цикла гл. обр. по связи С—О. Так, нагревание О. о. с водой в присут. кислотных и основных катализаторов протекает с образованием гликолей. В первом случае оно идет через промежут. оксониевый катион:



При нуклеоф. атаке р-ция идет через промежут. алкоксидный анион с послед. присоединением протона:



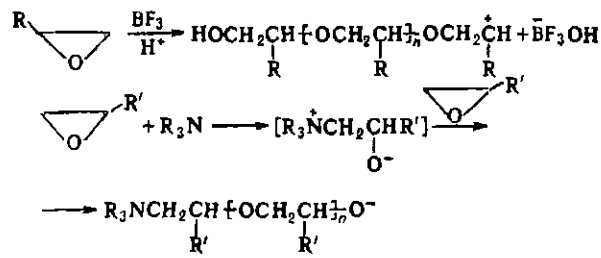
При этом направление атаки зависит от кислотности среды. Так, для алкилзамещенных О. о. в кислой среде атака идет по наиб. замещенному атому С, в основной или нейтральной – по наим. замещенному. Стереоселективность раскрытия цикла зависит также от стерич. факторов и полярности р-рителя.

С галогеноводородами О. о. образуют галогенгидрины, со спиртами – простые эфиры гликолей, с NH_3 и аминами – аминоспирты.

О. о. при нагр. или в присут. нек-рых катализаторов изомеризуются в альдегиды или кетоны. Так, при изомеризации этиленоксида образуется ацетальдегид, при изомеризации пропиленоксида – смесь пропионового альдегида, ацетона и аллилового спирта. Соотношение продуктов зависит от условий р-ции: при 240–280 °С в присут. паров воды, SiO_2, Al_2O_3 или квасцов в реакц. смеси содержится ок. 85% пропионового альдегида; при катализе Li_3PO_4 при 250 °С содержание аллилового спирта увеличивается.

При восстановлении $LiAlH_4$ обычно преобладает атака по наим. замещенному атому оксиранового цикла. Над никелевыми и др. катализаторами при большом избытке H_2 с добавлением до 10% водяного пара идет гидрирование в соответствующий вторичный спирт.

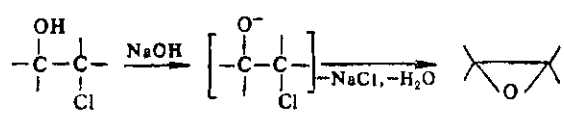
О. о. при нагр. в присут. катализаторов катионной и анионной полимеризации (напр., металлоорг. соед., щелочей, аминов, к-т Льюиса и т. д.) превращаются в простые полиэфиры (см. также *Полиэтиленоксид*), напр.:



Наиб. высокомол. полимеры образуются при анионной полимеризации в присут. гетерог. катализаторов – щел.-зем. металлов, оксидов Mg, Be, амидов, карбонатов и сульфатов Ca, Sr и Ba.

Получают О. о. *эпоксидированием* – гл. обр. окислением олефинов орг. надкислотами (надуксусной, надпропионовой и др.) по *Прилежаева реакции*. Эпоксидирование олефинов осуществляют иногда с использованием гидропероксидов этилбензола, изопропилбензола в присут. более легко окисляемых соед., напр. альдегидов. В последнем случае активный кислород окисляет альдегид в пероксид, реагирующий затем с олефином. В пром. масштабе эти методы используют для получения *пропиленоксида*.

Применяют также и др. методы эпоксидирования, напр. *Дарзана реакцию* и циклодегидрогалогенирование α-хлоргидринов под действием щелочей:



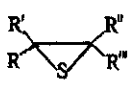
Др. препаративные методы получения О. о. – дегидратация α-гликолей, конденсация диазометана с кетонами или альдегидами. Особое место занимает гетерог. окисление этилена на серебряном катализаторе, используемое как пром. способ получения этиленоксида. В пром. масштабе получают также оксиды стирола и бутилена.

Токсичность низших О. о. значительна и, как правило, снижается с увеличением мол. массы.

О. о. – исходные в-ва для получения эпоксидных смол, полимеров, ряда лек. препаратов; применяются в орг. синтезе.

Лит.: Малиновский М. С., *Окиси олефинов и их производные*, М., 1961; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 376–391; Comprehensive heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky, v. 7, N. Y.–[a. o.], 1984, p. 95–129; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 9, N. Y., 1980, p. 251–56. *Б. Б. Чесноков.*

ОЛЕФИ́НОВ ТИООКСИ́ДЫ (тииираны, алкиленсульфиды, α-тиооксиды), соед. общей ф-лы I, где R – R''' = H, Alk, Ar.



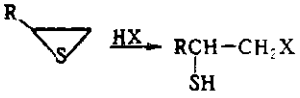
I

Называют О. т. как производные простейшего О. т. – тиирана (этиленсульфида, в ф-ле I R – R''' = H) или по назв. соответствующего олефина, напр. метилтиираи, или пропиленсульфид.

Соед., содержащие О. т., встречаются в природе, напр. входят в состав эфирного масла хмеля.

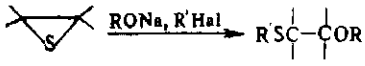
О. т. – бесцв. (или светло-желтые) жидкости с неприятным запахом или низкоплавкие кристаллы; хорошо раств. во мн. орг. р-рителях (ограниченно – в низших спиртах), не раств. в воде. При нагр. выше 100–200 °С разлагаются.

Под действием нуклеоф. агентов О. т. обычно региоспецифично или региоселективно раскрывают цикл по связи C—S у наиб. гидрогенизир. атома углерода (по правилу Красуского), напр.:

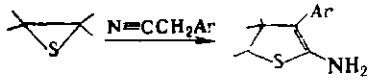


X=R'R''N, R'NH, R'S, HS

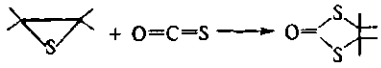
Р-ции с алкоголятами и аллил- или бензилгалогенидами приводят к β-алкоксисульфидам:



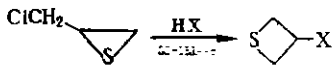
Взаимод. с нек-рыми CH-кислотами в присут. оснований протекает с расширением цикла, напр.:



Аналогично происходит р-ция с CS_2, COS, ксантогенатами, изотиоцианатами, напр.:

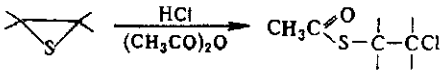


К этому типу р-ций относится тииран-тиетановая перегруппировка α-галогеналкилзамещенных О. т. при р-циях с O- и S-нуклеофилами:



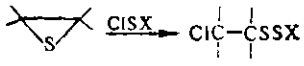
X=OR, OAr, OAc, $SP(O)(OR)_2$

Региоселективность раскрытия цикла О. т. электрофилами ниже, чем нуклеофилами. При взаимод. с HCl и HBr в безводных средах и конц. водных р-рах О. т. превращаются в β-галогеналкантиолы. Р-ции с HI приводят к *бис*-(2-галогеналкил)дисульфидам. С HHal в р-рах ангидридов к-т О. т. превращаются в S-β-галогеналкиловые эфиры тиолкарбоновых к-т:

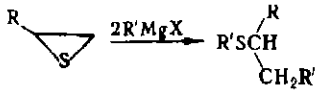


Аналогично протекает взаимод. с галогенидами P(III) и As(III) в присут. $ZnCl_2$.

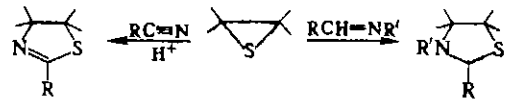
Хлор и бром в безводных средах энергично раскрывают цикл О. т. с образованием β-галогеналкилсульфенилгалогенидов, а при избытке О. т. – *бис*-(β-галогеналкил)дисульфидов; аналогично протекают р-ции с хлоридами серы, алкил-, арил- и ацилсульфенилхлоридами, напр.:



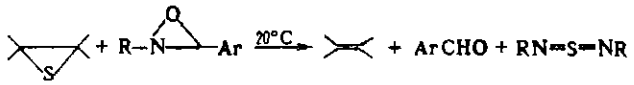
Алкил(реже арил)тиираны под действием гидридов металлов Li, Si, Sn или орг. соед. Li, Mg раскрывают цикл с образованием вторичных сульфидов, напр.:



В присут. электрофилов или при нагр. О. т. вступают в р-ции с непредельными соед.: с нитрилами в присут. сильных к-т или к-т Льюиса образуют тиазолины, с азометинами и гидразонами – тиазолидины, напр.:



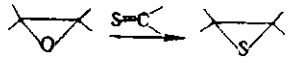
При нагр. в присут. катализаторов (бронза, комплексы нек-рых металлов), восстановлении, а также при взаимод. с фосфинами и фосфитами, тиокетенами (при УФ облучении), предшественниками карбенов или нитренов (напр., оксазиридинами) О. т. десульфуризуются с образованием олефинов и серосодержащих соед., напр.:



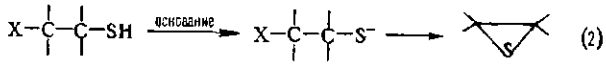
Р-ции осуществляются стереоспецифично.

О. т. легко полимеризуются в условиях катионной и анионной полимеризации; сополимеризуются между собой, а также с акриловыми мономерами, алкилвиниловыми эфирами, олефинами и 1,3-диенами. Наиб. часто полимеризацию проводят в р-рах; катализатор – производные Zn или Cd, сокатализаторы – спирты, H_2S, тиолы и дитиолы, амины, алкиленамины, NH_3.

Осн. методы синтеза О. т.: замещение атома O оксиранов на атом S (тиолирование), осуществляемое действием KSCN, тиомочевины, тионов (р-ция 1); внутримол. конденсация β-замещенных тиолат-анионов (2 и 3); взаимод. тионов с диазоалканами (4); присоединение атомарной серы к олефинам (5):

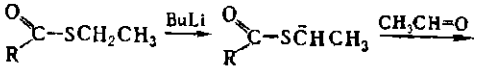


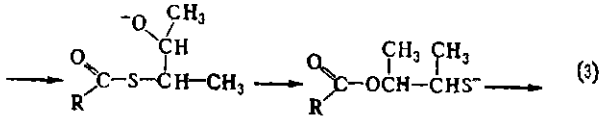
(1)



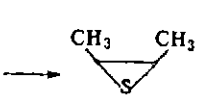
(2)

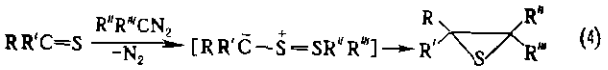
X=Cl, Br, I, SCN, RC(S)O, RSO_2O и др.



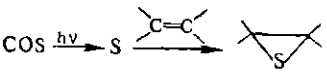


(3)





(4)



(5)

О т. используют в синтезе лек. ср-в, пестицидов, термостойких полимеров, антиоксидантов, модифицирующих добавок для кожезаменителей, резин, натуральных и синтетич. волокон. Низшие О. т. рекомендованы для одорации газов.

О. т. мало- или среднетоксичны для теплокровных; токсичность возрастает с увеличением мол. массы О. т.

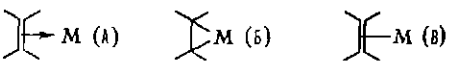
Лит. Фокин А. В., Коломиец А. Ф., Химия тиранов, М., 1978, *Фокин А. В., Аллахвердиев М. А., Коломиец А. Ф.*, «Успехи химии», 1990, т. 59, в. 5, с. 705–737; Zoller U., в кн. The chemistry of heterocyclic compounds, v. 42, pt 1, ed. by A. Hassner, N. Y., 1983, p. 330–630.

А. Ф. Коломиец

ОЛЕФИ́НОВЫЕ КО́МПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТА́ЛЛОВ (алкеновые комплексы), металлоорг. соед., содержащие в качестве π-лигандов олефины или их производные (η^2-лиганды). Иногда к олефиновым комплексам (О. к.) относят комплексы с диенами и полиенами, если в координации с атомом металла участвует одна двойная связь непредельного лиганда. Известны О. к. для переходных металлов I, IV–VIII гр., наиб. характерны и изучены – для металлов VIII гр., прежде всего для Pt.

Олефиновый лиганд формально передает металлу два электрона и занимает одно координац. место. Комплексы помимо олефина обычно содержат и др. лиганды: CO; галогены, фосфины, циклопентадиенил, арен и т. д. Они м. б. нейтральными или ионными соед., как правило диамагнитными, многие из них подчиняются правилу «эффективного атомного номера» (см. *Металлоорганические соединения*).

Связь металл – олефин представляет собой комбинацию двух связей: донорно-акцепторной – с подачей π-электронов олефина на вакантную орбиталь металла (σ-компонента связи), и дативной – с обратной подачей *d*-электронов металла на вакантную разрыхляющую π*-орбиталь олефина (π-компонента связи). Связь металл – олефин обычно изображают тремя способами:



Когда преобладает σ-компонента в координац. связи, применяют способ изображения А, при большом вкладе π-компоненты – способ Б, в промежут. случаях – В.

При координации с металлом расстояние C—C в олефиновом лиганде увеличивается, частота валентных колебаний связи C=C в спектрах ИК понижается, а сигналы ядер ^1H и ^{13}C в спектрах ЯМР смещаются в сильное поле. Для нек-рых О. к. обнаружено вращение олефинового лиганда вокруг связи металл – олефин, напр. в $[Rh(C_2H_4)_2Cp]$ и [PtCl (acac) (олефин)] (здесь и далее Cp – η-C_5H_5, acac – ацетонилацетонат-анион); энергетич. барьер вращения 42–63 кДж/моль.

Комплексы, полученные на основе олефинов, не имеющих плоскости симметрии, перпендикулярной плоскости двойной связи, являются хиральными. Рацемич. смесь таких хиральных комплексов м. б. переведена в смесь диастереомеров введением дополнит. оптич. центра и разделена обычным путем. Напр., были разделены комплексы типа $[PtL(амин)Cl_2]$ (L – η^2-пропилен, *транс*-2-бутен, стирол и т. п., амин – (*R*) или (*S*)-α-аминоэтилбензол).

Св-ва О. к. зависят от природы металла, степени его окисления, природы олефинового и др. лигандов. Так, комплексы Pd(II) и Pt(II) – окрашенные твердые в-ва, разлагающиеся при плавлении; комплексы $[Fe(CO)_4L]$ – тяжелые маслянистые жидкости (L – этилен, пропилен) или кристаллич. в-ва (L – непредельные альдегиды, кетоны, к-ты и т. п.). Нейтральные комплексы обычно р-римы в большинстве орг. р-рителей, ионные, напр. анионные комплексы Pt(II), – в спиртах, воде, апротонных биполярных р-рителях.

Устойчивость комплексов меняется от весьма стабильных соед. Pt(II) до комплексов Ag(I) или Cu(I), существование к-рых в р-рах доказано косвенными методами. Она возрастает для комплексов металлов в низкой или нулевой степени окисления при наличии электроноакцепторных заместителей при двойной связи, напр.: комплексы фторолефинов обычно более устойчивы, чем комплексы незамещенных олефиновых углеводородов. Устойчивость комплексов даже одного типа при взаимод. с водой и O_2 м. б. весьма различной, напр.: комплексы $[Fe(CO)_4L]$ при L – η^2-малеиновый ангидрид, η^2-диметилфумарат, η^2-дибензоилэтилен и т. п. устойчивы на воздухе, при L – этилен или пропилен быстро окисляются с разложением.

Для О. к. характерны р-ции с нуклеоф. реагентами (особенно для катионных комплексов) с превращением в σ-алкильные комплексы, напр.:

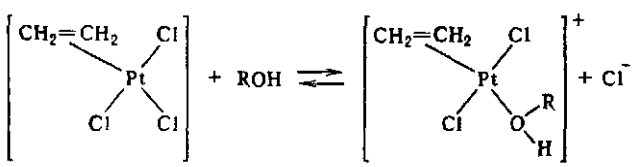
$$[Fe(CO)_2(C_2H_4)Cp]^+ \xrightarrow{CH_3NH_2}$$

$$\rightarrow [Fe(CO)_2(\sigma\text{-}CH_2CH_2NHCH_3)Cp] + \overset{+}{C}H_3NH_3$$

О. к могут также превращ. в η^3-аллильные, особенно соед. Pd(II) (напр., при нагр. или действии оснований):

$$[PdCl_2(C_nH_{2n})]_2 \rightarrow [PdCl(C_nH_{2n-1})]_2 + HCl$$

Из р-ций с сохранением связи металл – олефин наиб. изучено замещение в молекуле др. лигандов. Моноолефиновый лиганд в плоскоквадратных комплексах обладает высоким *транс*-эффектом, способствуя замещению *транс*-лиганда.



R = H, C_2H_5

транс-Эффект олефинового лиганда используется для стереонаправл. синтеза комплексов Pt.

При действии к-т, *n*- и π-донорных реагентов, окислителей и т. п. происходит разрыв связи олефин – металл, напр.: 1,5-циклооктадиен количественно вытесняет все олефиновые лиганды из комплекса $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$; аналогично действует PR_3 на комплекс $[Mn(CO)_2Cp(олефин)]$. Комплексы $[M(PR_3)_2(олефин)]$ (M = Pt, Pd) вступают в р-ции окислит. присоединения с алкил-, арил- и ацилгалогенидами с вытеснением олефинового лиганда, напр.:

$$[Pt(PR_3)_2(C_2H_4)] + R'Hal \rightarrow [Pt(PR_3)_2(R')Hal] + C_2H_4$$

О. к. – активные интермедиаты в ряде р-ций олефинов, катализируемых соед. переходных металлов, напр.: получение ацетальдегида жидкофазным окислением этилена O_2 в присут. солей Pd(II) и Cu(II) осуществляется через η^2-олефиновые комплексы.

Осн. методы синтеза О. к.:

1) взаимод. олефинов с металлами, их солями, карбонилами и др. производными. Метод применим, напр., для синтеза комплексов металлов I гр.: $C_2H_4 + M^+ \rightarrow [MC_2H_4]^+$ (M = Cu, Ag, Au).

2) Присоединение олефина к координационно ненасыщ. соед., к-рые обычно получают без выделения, напр.:

$$[Ni(acac)_2] + (C_2H_5)_2AlOC_2H_5 + PPh_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [Ni(PPh_3)_2] \xrightarrow{C_2H_4} [Ni(PPh_3)_2(C_2H_4)]$$

К этому методу относится большинство р-ций фотохим. замещения лигандов, протекающих также через координационно ненасыщ. соед., напр.:

$$[Mn(CO)_3Cp] + \text{олефин} \xrightarrow[-CO]{h\nu} [Mn(CO)_2(\eta^2\text{-олефин})Cp]$$

3) Р-ции замещения олефином разл. лигандов и обмена одного олефинового лиганда на другой, напр.:

$$2[Pd(PhCN)_2Cl_2] + 2\,\text{олефин} \rightarrow [Pd(\text{олефин})Cl_2]_2 + 4PhCN$$

$$[PtCl_2(C_2H_4)]_2 + 2\,\text{олефин} \rightarrow [PtCl_2(\text{олефин})]_2 + C_2H_4$$

4) Превращение разл. металлоорг. комплексов в олефиновые, напр.:

$$[Fe(\eta^1\text{-}CH_2CH_2R)(CO)_2Cp] \xrightarrow{Ph_3C^+BF_4^-}$$

$$\rightarrow [Fe(CO)_2(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHR)Cp]^+$$

$$[Fe(\eta^1\text{-}CH_2CH{=}CHR)(CO)_2Cp] \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow [Fe(CO)_2(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHCH_2R)Cp^+$$

$$[PtCl(PR_3)(\eta^3\text{-}C_3H_5)] \xrightarrow{HCl} [PtCl_2(PR_3)(\eta^2\text{-}C_3H_6)]$$

О. к.– катализаторы и промежут. соед. в каталитич. превращениях олефинов (гомог. гидрирование, гидросилилирование, гидроформилирование, карбонилирование, изомеризация, олигомеризация и полимеризация, метатезис и др.), их применяют также в стереохим. орг. синтезе.

Лит.: Методы элементоорганической химии. Типы металлорганических соединений переходных металлов, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, кн. 1, М., 1975, с. 217–383; Херберхольд М., π-Комплексы металлов, пер. с англ., М., 1975. *Л. В. Рыбин.*

ОЛЕФИ́НЫ (от лат. oleum – масло) (алкены, этиленовые углеводороды), ненасыщ. ациклич. углеводороды, содержащие одну двойную связь C=C; общая ф-ла C_nH_{2n}. Атомы углерода при двойной связи имеют sp^2-гибридизацию и образуют σ- и π-связи. Последняя состоит из двух базисных орбиталей – связывающей и разрыхляющей, образующихся за счет *p*-орбиталей атомов С. Энергия связи ~615 кДж/моль. Простейший О. – *этилен*, валентные углы к-рого практически равны 120°. Для О., начиная с C_4H_8, наряду с изомерией углеродного скелета и разл. положения двойной связи, возможна геом. (*цис-*, *транс-*) изомерия, обусловленная большим барьером вращения вокруг двойной связи.

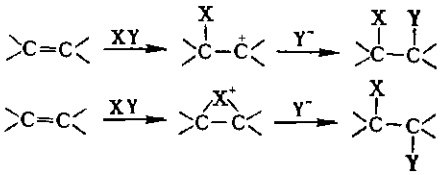
Названия О. образуются заменой окончания «ан» в назв. насыщ. углеводорода на «ен»; цифры перед назв. указывают положение двойной связи, напр. $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$ – 2-пентен. Для низших членов гомологич. ряда сохранились назв. с окончанием «илен»: этилен, пропилен и др.

В природе О. встречаются редко. Один из немногих прир. О. – мускалур (*цис*-9-трикозен) – феромон, выделяемый самками домашней мухи.

При нормальных условиях этилен, *пропилен* и *бутены* – газы, О. состава C_5–C_{18} – бесцв. жидкости, высшие О. – твердые в-ва. О. практически не раств. в воде, ограниченно раств. в спиртах и хорошо – в углеводородах, их галогенопроизводных, простых и сложных эфирах.

ИК спектры О. сильно отличаются от спектров алканов и имеют характеристич. полосы при 1650 $см^{-1}$ (валентные колебания связи C=C) и 3100, 1420, 915–1000 $см^{-1}$ (колебания винильных C—H-связей разл. типов). В спектрах ЯМР ^1H хим. сдвиги винильных протонов δ 4,6–5,3 м. д. Для масс-спектров О. характерны фрагменты алкенильных ионов с *m/z* 41, 55, 69, 83, а также ионов с четным значением *m/z* 42, 56, 70.

О. – высокореакционноспособные соединения. Наиб. характерны для них р-ции электроф. присоединения по двойной связи, протекающие, как правило, по бимолекулярному механизму через стадию образования карбкатиона или мостикового иона:



Присоединение электрофилов подчиняется *Марковникова правилу*. Наличие алкильных заместителей, стабилизирующих карбкатион, увеличивает реакц. способность О.

О. легко присоединяют галогены с образованием вицинальных дигалогенидов (F_2 присоединяется при −78 °С), константа равновесия р-ции иодирования очень мала. Для галогенов, особенно для Br_2, характерно *анти*-присоединение, идущее через стадию образования мостикового иона.

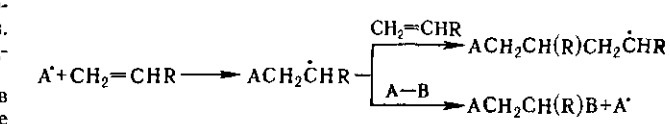
В полярных средах галогеноводороды реагируют с О. с образованием алкилгалогенидов (см. *Галогензамещенные углеводородов*, *Галогенирование*, *Гидрогалогенирование*). Присоединение по двойной связи HClO и HBrO приводит к хлор- и бромгидринам.

Важное пром. значение имеет гидратация О., к-рая идет в присут. кислотных катализаторов, напр. H_2SO_4. Так, в пром-сти из этилена и пропилена получают этиловый и изопропиловый спирты.

В присут. $AlCl_3$, BF_3, HF и др. кислотных катализаторов О. способны алкилировать насыщ. углеводороды; образующиеся алканы разветвленного строения применяют в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. В условиях р-ции Фриделя – Крафтса этилен алкилирует бензол до этилбензола – полупродукта при синтезе стирола. При алкилировании бензола пропиленом образуется кумол, используемый для получения фенола и ацетона (см. *Алкилирование*).

О. вступают в р-ции электроф. присоединения со спиртами, к-тами, солями переходных металлов (Hg^{2+}, Tl^{3+}, Pb^{4+}), NOCl, N_2O_3, N_2O_4, IN_3 и др. О. вступают в р-цию гидроборирования: $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (CH_3CH_2CH_2)_3B$. Образующийся триалкилбор м. б. легко окислен H_2O_2 в щелочной среде до соответствующего спирта. При взаимод. О. с формальдегидом образуются диолы или 1,3-диоксаны (*Принса реакция*), при гидроформилировании – альдегиды. В присут. кислотных катализаторов при повыш. т-ре происходит миграция двойной связи α-олефинов в β-положение, при этом возможна также изомеризация углеродного скелета. Протонные к-ты и к-ты Льюиса могут вызывать катионную полимеризацию О. Этилен в этих условиях полимеризуется с трудом; пропилен и изобутилен в безводных средах образуют полимеры с очень длинными цепями. В присут. 60%-ной H_2SO_4 изобутилен димеризуется, гидрирование димера приводит к изооктану.

Для О. характерны также р-ции радикального присоединения по двойной связи. При взаимод. О. со своб. радикалом может идти полимеризация по цепному механизму (см. *Цепные реакции*, *Радикальная полимеризация*) или присоединение:



Соотношение между продуктами полимеризации и присоединения зависит от природы О. и реагента, а также их концентрации. Полимеризация идет в том случае, если стадия переноса экзотермична, а О. склонен к образованию устойчивых радикальных продуктов. В случае несимметричного О. радикал A· на первой стадии присоединяется к менее замещенному атому С. Этим объясняется радикальное присоединение HBr к О. в присут. пероксидов против правила Марковникова; аналогично присоединяются спирты, амины, CCl_4, CBr_4. Свободнорадикальная полимеризация этилена

в пром-сти проводится при давлении 100 МПа или более и т-ре выше 100 °С, процесс инициируется пероксидами или O_2 в следовых кол-вах. Пропилен и изобутилен по радикальному механизму полимеризуются плохо.

Р-ции нуклеоф. присоединения для О. менее характерны и идут лишь с сильными нуклеофилами, напр. с металлоорг. соед. типа бутиллития. К р-циям нуклеоф. присоединения м. б. отнесена также анионная полимеризация О. с применением катализаторов Циглера Натты. В пром-сти таким способом получают высокомол. полиэтилен, стереорегулярный изотактич. полипропилен и этилен-пропиленовый каучук.

Присоединение H_2 к О. на гетерог. катализаторах (металлич. мелкодисперсные Ni, Pt, Pd) приводит к соответствующим алканам (см. *Гидрирование*). Последние образуются также при р-ции О. с диимином.

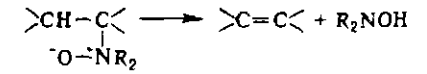
Для О. характерны р-ции *метатезиса* и *циклоприсоединения*. К последним относятся р-ции циклопропанирования карбенами, 1,3-диполярного циклоприсоединения и диеновый синтез.

При окислении О. в зависимости от условий р-ции образуются разл. продукты. В мягких условиях в слабощелочной среде $KMnO_4$ окисляет О. до гликолей (*Вагнера реакция*). Аналогично действует OsO_4 в орг. р-рителях. В кислой среде окисление $KMnO_4$ приводит к смеси кетонов и карбоновых к-т. В более жестких условиях при окислении иодной к-той в присут. OsO_4 происходит расщепление молекулы О. по двойной связи с образованием смеси карбонильных соединений. Такие же продукты образуются после разложения озонидов при озонировании О. (см. *Озонирование*). Эти р-ции позволяют установить положение двойной связи в молекуле. В присут. Ag_2O при 200–300 °С О. взаимод. с O_2 с образованием эпоксисоединений, в пром-сти таким способом получают этилен- и пропиленоксиды. При действии на О. надкислот (*Прилежаева реакция*) или H_2O_2 в ацетонитриле эпоксиды образуются количественно. При окислении этилена и пропилена кислородом воздуха в присут. $CuCl_2$ и $PdCl_2$ образуются соотв. ацетальдегид и ацетон.

Для О. характерны р-ции окисления по аллильному (соседнему с двойной связью) атому С. В пром-сти газофазным окислением пропилена получают акролеин, окислит. аммонолиз к-рого приводит к акрилонитрилу. При хлорировании при высоких т-рах (400–600 °С) образуются аллилхлориды. Аллильное замещение происходит также при взаимод. О. с N-бромсукцинимидом в CCl_4 в присут. пероксидов (см. *Воля – Циглера реакция*). Эти р-ции идут по радикальному механизму.

Осн. пром. способы получения О.– процессы деструктивной переработки нефтепродуктов и прир. газа. Низшие О. C_2–C_4 получают пиролизом прямогонного бензина, этана, пропана или газойля при 750–900 °С (см. *Пиролиз нефтяного сырья*); пропилен и бутен образуются при каталитич. крекинге вакуумного газойля. Газы пиролиза и крекинга разделяют дробной адсорбцией и низкотемпературной ректификацией под давлением. Разработаны методы получения этилена и пропилена из CH_3OH на цеолитных катализаторах. Линейные α-олефины C_6–C_{20} получают термич. крекингом парафиновой фракции, содержащей нормальные алканы состава C_{14}–C_{34} при 550 °С.

В лаб. условиях О. получают дегидратацией спиртов над Al_2O_3 и ThO_2 при 400 °С или с помощью водоотнимающих агентов (H_2SO_4, P_2O_5); дегидрогалогенированием галогенопроизводных углеводородов (спиртовой р-р щелочи); дегалогенированием вицинальных дигалогеналканов [NaI в CH_3OH, Zn, соли Cr(II) или $Na_2S_2O_3$ в ДМСО]; разложением четвертичных аммониевых оснований (см. *Гофмана реакция*); термич. разложением эфиров карбоновых к-т и ксантогеновой к-ты (*Чугаева реакция*); восстановит. сочетанием альдегидов и кетонов при обработке $LiAlH_4$ и $TiCl_3$, напр. $(CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$; гидрированием ацетиленовых углеводородов или дегидрированием алканов; по *Виттига реакции* карбонильных соед. с алкилиденфосфоранами образуются селективно *цис*-олефины. О. могут быть получены наряду с N,N-дизамещенным гидроксиламином термич. разложением N-оксидов третичных аминов (Коупа реакция):



Качеств. определение О. проводят по обесцвечиванию р-ра Br_2 в CCl_4 или по р-ции Вагнера, количественное – бромированием смесью $KBrO_3$ и KBr в присут. H_2SO_4 с послед. добавлением избытка KI и оттитровыванием выделившегося иода $Na_2S_2O_3$.

О.– осн. исходные реагенты в хим. пром-сти. Из этилена и пропилена получают разл. полимеры и эластомеры, эпоксисоединения, дихлорэтан, винилхлорид, этанол, изопропанол, стирол и т. д. Изобутилен – сырье для получения бутилкаучука, изопрена, *трет*-бутанола; используется для алкилирования фенолов при синтезе ПАВ. Его сополимеры с бутенами применяют как присадки к маслам и герметики. α-Олефины состава C_{10}–C_{18} применяют при синтезе ПАВ (алкилбензолсульфонаты, олефинсульфонаты, алкилсульфонаты), а также для получения высших спиртов. См. также *Гексен*, *Пентены*.

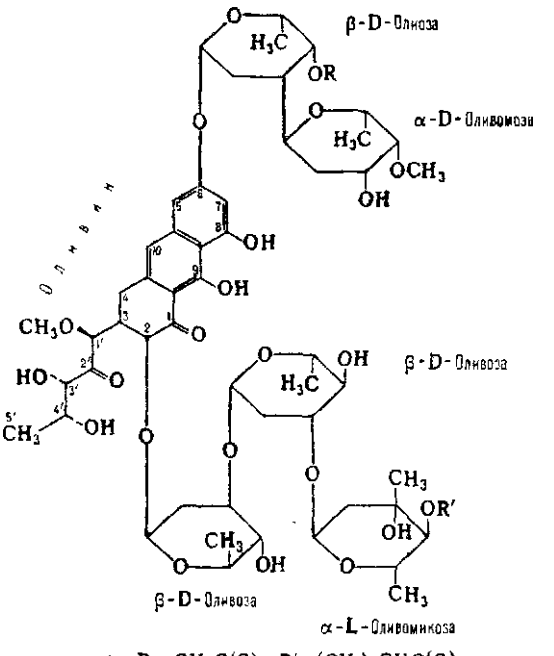
Мировой объем произ-ва О. ок. 70 млн. т (1985).

Лит. Робертс Д. Д., Касерио М. К., Основы органической химии, пер с англ., т. 1, М., 1978; **Общая органическая химия**, пер. с англ., т 1, М., 1981, с. 169, 232.

А. А. Браиков

ОЛИВКОВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла*.

ОЛИВОМИЦИ́НЫ (антибиотики NSCA–649), О-гликозидные антибиотики, агликон к-рых представляет собой оливин, а гликозидная цепь – разл. комбинации 2,6-дидезоксиальдогексоз, образующие две неразветвленные ди- и трисахаридные цепи (см. ф-лы I–IV). Открыты в 1962 Г. Граузе с сотрудниками как метаболиты Actinomyces olivoreticuli. С помощью адсорбц. хроматографии на силикагеле выделены 4 компонента: О. А (ф-ла I), О. В (II), О. С (III) и О. D (IV)



I : R = $CH_3C(O)$; R′ = $(CH_3)_2CHC(O)$

II : R = R′ = H

III : R = H; R′ = $(CH_3)_2CHC(O)$

IV : R = $CH_3C(O)$; остаток α-L-оливомикозы отсутствует

(перечислены в порядке уменьшения подвижности) в соотношении 30:4:1:1 по массе.

Содержащийся в наиб. кол-ве О. А – желтые кристаллы с т. пл. 160–165 °С, раств. в спиртах, хлороформе, диэтиловом эфире, плохо – в воде, не раств. в CCl_4, ароматич. и алифатич. углеводородах; $[\alpha]_D^{23}$ −35° (в этаноле); pK_a 7,2. В спектрах поглощения р-ров О. А в этаноле наблюдаются максимумы при 227, 277, 318, 333 и 406 нм (lg ε 4,33, 4,71, 3,78, 3,68 и 4,16 соотв.); в ИК спектрах характеристич. полосы – 1060, 1510, 1582, 1640, 1738 и 3880 $см^{-1}$. Синтезирован гептаацетат О. А с т. пл. 212–214 °С, $[\alpha]_D^{20}$ −22° (в $CHCl_3$). О. А образует комплексные соед. с металлами в степенях окисления >1, а также с борной к-той. Св-ва остальных О. аналогичны.

При подкислении р-ра О. А последовательно отщепляет моносахаридные остатки с образованием серии гликозидов – продуктов частичного гидролиза, один из к-рых – О. D. Спектральные характеристики и кислотные св-ва всех О. определяются оливином. Последний образует 3′,4′-ацетонид, при обработке щелочами превращ. в 3′-гидрокси-4′-оксоизомер (изооливин), а при действии разл. окислителей расщепляется с образованием ацетальдегида и муравьиной к-ты, производных D-*трео*-2,3-дигидроксимасляной или D-винной к-ты.

О. и родственные им антибиотики активны против грамположит. бактерий, причем активность снижается по мере последоват. отщепления моносахаридных остатков. Наиб. интерес представляет выраженная противоопухолевая активность, благодаря к-рой О. и их аналоги применяют в онкологии, гл. обр. при комбинир. химиотерапии. В основе механизма их действия лежит ингибирование ДНК-зависимого синтеза РНК. Они тормозят процесс транскрипции, препятствуя движению ДНК-полимеразы вдоль ДНК.

Лит.: Remers W. A., The chemistry of antitumor antibiotics, v. 1, N.Y.–[a. o.], 1979, p. 133–75. *Ю. А. Берлин.*

ОЛИГОАМИ́ДЫ (версамиды, версалоны, генамиды, эйредуры, эйремиды, эйрелоны и др.) {—HN—[—$(CH_2)_n$NH—]$_m$—CORCO—}$_x$, жидкие [мол. м. 600–3000; η (5–50)·10^3 мПа·с] или твердые [мол. м. (3–7)·10^3; т. пл. 70–200 °С в зависимости от состава исходного сырья и модифицирующих добавок] продукты от бесцв. до темно-коричневых; плотн. 0,90–0,98; раств. в фенолах, спиртах, ацетоне, крезоле, бензоле, не раств. в эфирах, нек-рых углеводородах, минер. и растит. маслах.

Получают О. конденсацией ди- или полиалкиленаминов, содержащих 2–40 атомов С в цепи, с димеризованными ненасыщ. высшими жирными к-тами, их эфирами (гл. обр. метиловыми) или со смесями указанных к-т или эфиров с насыщ. жирными к-тами. Димеризованные высшие жирные к-ты (т. наз. димерные к-ты) представляют собой смеси моно-, ди- и тримерных к-т (соотв. C_{18}, C_{36} и C_{54}); их выделяют из растит. масел (льняного, таллового или соевого), подвергнутых полимеризации (280–300 °С; отсутствие O_2; кат.–сера, SO_2, BF_3, соли Ni, Co, Fe, Mn или др.). Твердые О. образуются при эквимолекулярном соотношении реагентов, жидкие, содержащие в молекуле аминогруппы, – при избытке ди- или полиалкиленамина. С увеличением длины цепи полиамина существенно возрастает аминное число (кол-во мг солянокислоты, необходимой для титрования 1 г в-ва) и уменьшается вязкость О. Жидкие О. имеют аминное число 100–400, твердые – менее 4. С целью регулирования св-в О. (т-ры размягчения, р-римости, физ.-мех. показателей) используют модифицирующие добавки: к-ты и диамины (ароматические и алициклические, содержащие разветвленные алкильные заместители или гетероатомы в основной цепи), к-рые вводят обычно на стадии получения О.

Жидкие О. реакционноспособны благодаря наличию аминогрупп; они взаимод. с соед., содержащими эпоксидные, изоцианатные и акрилатные звенья или карбонильные либо метилольные группы. Р-ции протекают при комнатной т-ре, иногда для их ускорения вводят катализаторы. Наиб. широко жидкие О. применяют как отвердители эпоксидных и феноло-формальд. смол, для получения клеев и лакокрасочных покрытий, обладающих повыш. эластичностью, влаго-, тепло- и хим. стойкостью, а также как связующие композиц. материалов, ашретов, герметиков, эксплуатируемых при глубоком вакууме.

Твердые О. термопластичны; обладают высокой адгезией к разл. материалам, отличаются быстротой затвердевания, низкой вязкостью расплава, узким интервалом т-р размягчения. Их применяют как клеи для склеивания бумаги, пластмасс, фольги, металлов, кожи, древесины (см. *Клеи синтетические*).

Лит.: Производство олигоамидов за рубежом. [Обзорная информация НИЭТЭХИМ], М., 1979; Буланова А. В. [и др.], «Пластич. массы», 1981, № 5, с. 47–48; Родивилова Л. А. [и др.], в кн.: Полиамидные конструкционные материалы, М., 1986, с. 66–72; Wanibuchi Takeo, «J. Japan Soc. Colour Mater.», 1979, v. 52, № 6, p. 331–42; Huikko Raija, Hase Anneli, «Kemia-Kemi», 1980, v. 7, № 5, p. 249–51. *Л. А. Носова.*

ОЛИГОКАРБОНАТАКРИЛА́ТЫ, см. *Олигомеры акриловые.*

ОЛИГОМЕРИЗА́ЦИЯ, см. *Олигомеры.*

ОЛИГОМЕ́РЫ (от греч. oligos – малый, маленький и méros – часть), члены гомологич. рядов, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомол. соединениями. Верх. предел мол. масс О. зависит от их хим. природы и по порядку величины совпадает с мол. массой сегмента (см. *Макромолекула*). В отличие от полимеров св-ва О. сильно зависят от изменения кол-ва повторяющихся звеньев в молекуле и природы концевых групп.

Различают реакционноспособные О., содержащие в молекулах одну или более функц. групп, к-рые м. б. расположены не только на концах молекулы, и О., не содержащие функц. групп. Последние называют как соответствующие полимеры с заменой префикса «поли» на «олиго», напр. олигобутадиены. При образовании названий реакционноспособных О., как правило, за префиксом «олиго» указывают тип олигомерного блока (части молекулы между концевыми группами) и затем функц. группы, напр. олигоуретанметакрилаты, олигоэфирдиолы. В технике нек-рые типичные О. наз. смолами, напр. феноло-формальд. смолы, или как полимеры, напр. полиалкиленгликольмалеинаты. О. с двумя одинаковыми функц. группами на концах молекулы принято называть бифункциональными (телехелевыми) О. или полимерами, а при содержании трех и более функц. групп – полифункциональными О. Способные к образованию высокомол. линейных и сетчатых полимеров би- и полифункциональные О. наз. форполимерами, или преполимерами, а монофункциональные О. – *макромономерами*. Систематич. названия конкретных О. производят по номенклатуре орг. соед. (для низших гомологов) или полимеров (см. также *Номенклатура химическая, Высокомолекулярные соединения*).

О. характеризуются молекулярно-массовым распределением (ММР) и распределением по типу функциональности (РТФ) (см. *Функциональность полимеров*). Для О. существует зависимость ММР от степени полимеризации или мол. массы (дискретные ф-ции ММР). Напр., для олигоэтиленадипинатов при изменении $\bar{M}_n$ от 550 до 3470 полидисперсность ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$, где $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$ – соотв. среднечисловая и среднемассовая мол. массы) повышается от 1,15 до 1,85. Обычно ММР для О. более узкое, чем для полимеров: $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ составляет <2, ~1 и 1–2 для О. – продуктов поликонденсации, анионной полимеризации циклич. эфиров и радикальной полимеризации соответственно. Реакционноспособные О. обладают полидисперсностью не только по мол. массе, но и по функциональности, характеризуемой соотношением среднемассовой ($\bar{f}_w$) и среднечисловой ($\bar{f}_n$) функциональностей (обычно $\bar{f}_w/\bar{f}_n > 1$), что связано с дефектностью, возникающей при синтезе О. Важной характеристикой таких О. является РТФ, т. е. относительное содержание в О. молекул разл. функциональности. РТФ во многом определяет св-ва продуктов дальнейших превращений О.

Физ.-хим. св-ва гомологов низкомолекулярных О. существенно различаются, но с увеличением мол. массы эти разли-

чия становятся все менее выраженными. Для линейных О. изменение ряда св-в (парахор, рефракция, плотность, характеристич. вязкость) в гомологич. ряду пропорционально $1/\bar{n}$, где $\bar{n}$ – средняя степень полимеризации. Вязкость О. определяется мол. массой, природой основной цепи, наличием и полярностью функц. групп. Чем выше мол. масса О. и полярность функц. групп, тем больше их вязкость.

Реакционноспособные О. вступают в хим. р-ции, характер к-рых определяется типом функц. групп. Наиб. практич. значение приобрели полимеризация и поликонденсация, протекающие при *отверждении* О. и приводящие к образованию *сетчатых полимеров*.

Получают О. методами полимеризации (радикальной, ионной, координационно-ионной) и поликонденсации, используя разл. приемы ограничения размера растущих молекул (все процессы получения О. наз. олигомеризацией). При полимеризации это достигается варьированием соотношения мономер : инициатор (катализатор), увеличением вклада р-ций передачи цепи на мономер (напр., полимеризация метилметакрилата в присут. порфиринов), введением агентов передачи цепи – телогенов (см. *Теломеризация*). Подбором соответствующих мономеров, инициаторов и телогенов получают О. с желаемыми функц. группами. Эти методы используют для получения олигоолефинов, олигодиенов (*жидких каучуков*), простых и сложных олигоэфиров, олигоамидов, олигосилоксанов.

Мол. массу О. при поликонденсации регулируют прекращением р-ции при низких глубинах превращения или использованием избытка одного из реагентов. Первый способ применяют при получении феноло-альдегидных смол, сочетанием первого и второго – при синтезе карбамидных смол. Чаще используют второй способ регулирования мол. массы, напр. при получении алкидных и эпоксидных смол, сложных олигоэфиров. Иногда второй способ используют в сочетании с введением в р-цию монофункцион. реагентов, напр. акриловых к-т при синтезе олигоэфиракрилатов (конденсац. теломеризация).

О. получают также деструкцией высокомол. полимеров, напр. разрывом дисульфидных связей в полисульфидных каучуках, озонолизом полидиенов. Широко используется модификация реакционноспособных О. путем замены концевых функц. групп, напр. замены гидроксильных групп в олигоэфирдиолах на акриловые или изоцианатные группы.

О. широко распространены в природе (напр., битумы, высокомол. парафины, компоненты нефти) и входят в состав живых организмов (олигопептиды, олигонуклеотиды), но наиб. практическое применение находят синтетич. О., в первую очередь реакционноспособные. При их переработке совмещают в одной операции стадию синтеза собственно полимера и изготовление изделия (т. наз. хим. формование). Этот метод по сравнению с технологией, основанной на использовании высокомол. полимеров, имеет существ. преимущества, т. к. жидкие или легкоплавкие О., даже при высоком содержании наполнителей, можно превратить в изделия формованием без использования высоких т-р и давлений, а также р-рителей. По сравнению с мономерами О. менее летучи и токсичны и их отверждение при хим., радиационном или фотоинициировании происходит со значительно меньшими тепловыми эффектами и усадками.

Наиб. широко О. используют в качестве связующих для наполненных, особенно слоистых пластиков (см. *Пластические массы*), таких, как *клеи синтетические* и лаки (см., напр., *Алкидные смолы, Кремнийорганические лаки, Полиэфирные лаки, Эпоксидные лаки*), в *компаундах полимерных*, для получения пенопластов (напр., *пенофенопластов*), *герметиков*. Получил распространение прием временной пластификации высокомол. полимеров реакционноспособными О., что позволило упростить переработку полимера в изделие и модифицировать его св-ва. Из реакционноспособных О. наиб. практич. значение имеют *меламино-формальдегидные смолы, мочевино-формальдегидные смолы, феноло-альдегидные смолы*, алкидные смолы, *эпоксидные смолы, олигомеры акриловые*.

Нереакционноспособные О. применяют в качестве пластификаторов, ПАВ, масел, теплоносителей и т. д. (см., напр., *Кремнийорганические жидкости*).

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 457–68; Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И., Реакционноспособные олигомеры, М., 1985; Berlin A. A., Matveeva N. G., «J. Polym. Sci.», pt C, 1977, № 12, p. 1–64; их же, там же, pt D, 1980, № 15, p. 107–206.

М. Н. Гусев, Б. И. Западинский.

ОЛИГОМЕ́РЫ АКРИ́ЛОВЫЕ, линейные или разветвленные *олигомеры*, содержащие на концах молекул одну, две или более акриловых или метакриловых групп (соотв. моно-, ди- и полифункциональные О. а.). В статье употребляется обозначение (мет) акрил..., если понятие применимо для акриловой и метакриловой к-т (или их производных), напр. (мет) акрилирование, (мет) акрилат.

К наиб. распространенным О. а. относятся дифункциональные простые и сложные олигоэфиракрилаты (ф-лы I и II соотв.), олигоуретанакрилаты (III), эпоксиакрилаты (IV), олигокарбонатакрилаты (V), продукты (мет) акрилирования диолов, полиолов, фенолов и низкомол. каучуков, содержащих концевые гидроксильные и карбоксильные группы.

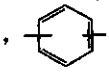
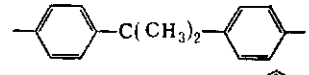
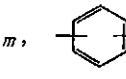
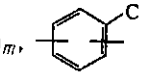
$$AO-[-R'O-]_nA \quad (I)$$

$$AOR'O-[-COR''COOR'O-]_{\bar{n}}A \quad (II)$$

$$AOR'O-[-CONHR'''NHCOOR'O-]_{\bar{n}}A \quad (III)$$

$$AOCH_2CH(OH)CH_2O-[-R'OCH_2CH(OH)CH_2O-]_{\bar{n}}A \quad (IV)$$

$$AOR'O-[-COOR'OCOOR'O-]_nA \quad (V)$$

$A = CH_2{=}C(R)C(=O)$; $R = H, CH_3$; R' – остаток диола, бисфенола, обычно $(-CH_2CH_2O-)_m$, $(-CH_2-)_m$,  ,  ; R'' – остаток дикарбоновой кислоты, обычно $(-CH_2-)_m$,  ; R''' – остаток диизоцианата, обычно $(-CH_2-)_m$,  ; $n = 1-15$; $m = 1-6$.

Полифункциональные О. а. – продукты, соответствующие ф-лам II–V, где R' – остаток полиола, содержащего 3 или более группы OH, напр. глицерина, пентаэритрита.

Получение. Олигоэфиракрилаты с простыми эфирными связями в олигомерном блоке получают: взаимод. простых олигоэфиров с (мет) акриловой к-той или ее низшими алкиловыми эфирами, напр. метил (мет) акрилатом; ионной олигомеризацией кислородсодержащих гетероциклич. соед. (напр., этилен-, пропиленоксидов, ТГФ) в присут. производных акриловых к-т, напр. солей K (это осн. метод для получения монофункциональных олигоэфиракрилатов; см. *Макромономеры*).

Олигоэфиракрилаты со сложноэфирным олигомерным блоком синтезируют чаще всего взаимод. дикарбоновых к-т и полиолов в присут. (мет) акриловой к-ты (конденсац. теломеризация), реже – обработкой сложных олигоэфиров, содержащих концевые карбоксильные группы, глицидил (мет) акрилатом.

Олигоуретанакрилаты получают: преим. р-цией диизоцианатов или макродиизоцианатов (продуктов р-ции диизоцианатов с олигомерными ди- и полиолами) с гидроксиалкил (мет) акрилатами; р-цией дихлорформиатов диолов с аминоалкил (мет) акрилатами или диаминов с хлорформиатами гидроксиалкил (мет) акрилатов.

Олигокарбонатакрилаты синтезируют низкотемпературной акцепторно-каталитич. конденсацией дихлорформиатов гликолей или бисфенолов с моно (мет) акрилатами гликолей в присут. третичного амина или щелочи.

СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Показатель	Олигоэфиракрилаты	Олигоуретанакрилаты	Эпоксиакрилаты*	Олигокарбонатакрилаты
Плотн., г/см³	1,2–1,35	1,2–1,4	1,1–1,3	1,2–1,4
Т. стекл., °С	10–180	30–180	80–180	от –20 до 150
$\sigma_{раст}$, МПа	20–90	40–75	40–85	25–85
$\sigma_{изг}$, МПа	130–250	150–180	140–280	150–200
Модуль упругости при растяжении, МПа	750–3300	2000–5000	2300–3900	1200–4500
Относит. удлинение, %	1,5–20	1,5–10	3–7	1,5–15
Ударная вязкость, кДж/м²	2–20	3–5	2–7	4–7
Твердость по Бринеллю, МПа	20–270	100–230	150–250	150–230
Т-ра 10%-ной потери массы при скорости нагрева 3 °С/мин, °С	240–350	270–330	220–320	200–300

* В смеси со стиролом.

Эпоксиакрилаты получают взаимод. акриловых к-т с эпоксидными олигомерами в присут. третичных аминов или солей четвертичных аммониевых оснований, обычно в отсутствие р-рителя.

Свойства. О. а., как правило,– жидкости; мол. м. 250–2000; плотн. 1,1–1,3 г/см³; η 10–10 000 мПа·с (олигоэфиракрилаты и большинство олигокарбонатакрилатов) и до 60 000 мПа·с и выше (олигоуретанакрилаты и эпоксиакрилаты). Нек-рые О. а.– твердые легкоплавкие в-ва. Полученные низкотемпературной конденсацией олигоуретанакрилаты и олигокарбонатакрилаты практически бесцветны, однако большинство О. а. имеют окраску от светло-желтой до коричневой.

О. а. на основе метакриловой к-ты сравнительно малотоксичны ($ЛД_{50}$ 1–16 г/кг; кролики, мыши, перорально, аппликация, ингаляция). Производные акриловой к-ты значительно более токсичны (раздражают слизистые оболочки дыхат. путей и кожу). При хранении в О. а. вводят ингибиторы радикальных р-ций в кол-ве 0,01–0,05% по массе.

О. а. участвуют во всех хим. р-циях, характерных для производных (мет)акриловой к-ты. Основная из этих р-ций – полимеризация по концевым двойным связям – лежит в основе *отверждения* олигомеров. В случае ди- и полифункциональных О. а. при этом образуются *сетчатые полимеры*. О. а. отверждают, как правило, под действием радикальных инициаторов, чаще всего пероксидных. При наличии пероксидов композиции способны длительно храниться; отверждают их при повыш. т-рах. В присут. окислит.-восстановит. инициирующих систем (см. *Инициаторы радикальные*) О. а. отверждают при пониж. т-рах. Большое распространение получили методы отверждения под действием УФ и радиоактивного излучения.

Для О. а. характерны высокие скорости полимеризации, достижение точки гелеобразования (потери текучести) при низких степенях превращения (<5%) и активное ингибирование процесса кислородом воздуха. О. а., содержащие акриловые группы, значительно более реакционноспособны и менее подвержены ингибированию кислородом, чем соответствующие метакрилаты. Присутствие в О. а. уретановых и карбонатных групп увеличивает скорость их фотополимеризации. Усадка при отверждении зависит от природы и величины олигомерного блока и составляет 5–15%.

Нек-рые характеристики отвержденных О. а. приведены в таблице. Они имеют электрич. св-ва, характерные для полярных полимеров: ρ_v 10^{14}–10^{15} Ом·см; tg δ 0,01–0,03; ε 3,0–5,5 (все значения – при 1 МГц); отличаются высокой хим. стойкостью (особенно отвержденные олигоуретанакрилаты).

Применение. О. а. широко используют в качестве лаков, компонентов связующих для высоконаполненных пластиков, перерабатываемых литьем под давлением и прессованием, клеев и герметиков. Покрытия, в т. ч. для световодов, отверждаемые под действием УФ или радиоактивного излучения,– осн. область применения О. а. с акриловыми группами, олигоуретанметакрилатов и олигокарбонатметакрилатов. Для получения оптич. изделий (фотополимерные печатные формы, дифракц. решетки, линзы) наиб. пригодны олигокарбонатакрилаты. На основе эпоксиакрилатов получают высокомодульные стеклопластики, характеризующиеся повыш. хим. стойкостью. О. а.– компоненты полимер-олигомерных систем, играющие роль временных пластификаторов.

О. а.– практически единств. в-ва, пригодные для создания анаэробных герметиков, т. е. композиций, стабильных при хранении на воздухе и быстро отверждающихся в отсутствие воздуха (в зазорах и порах). На основе О. а. получают конструкц. клеи холодного отверждения.

О. а. выпускают под разл. названиями, напр.: олигоэфиракрилаты (СССР), ароникс (Япония), диакрил (Нидерланды), сартомер (Великобритания); уретанакрилаты (СССР), пурепласт (США); эпоксиакрилаты (СССР, Германия), дерокан (США), репокси (Япония), эпокрил (Великобритания); эпикрил (Бельгия).

Лит.: Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Полиэфиракрилаты, М., 1967; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 468; Акриловые олигомеры и материалы на их основе, М., 1983.

М. Н. Гусев, Б. И. Западинский.

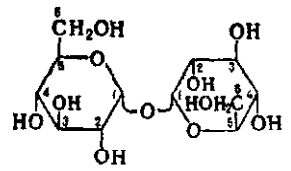
ОЛИГОСАХАРИ́ДЫ, углеводы, молекулы к-рых построены из неск. моносахаридных остатков (от 2 до 10–20), соединенных гликозидными связями (экзоциклич. связь аномерного атома С моносахарида с атомом О соседнего моносахаридного остатка). В соответствии со степенью полимеризации различают дисахариды (биозы), трисахариды (триозы), тетрасахариды (тетраозы) и т. д.

В состав О. могут входить остатки к.-л. одного моносахарида (гомоолигосахариды) или разных моносахаридов (гетероолигосахариды). Каждый моносахаридный остаток может находиться в одной из четырех возможных циклич. форм (α- и β-фураноза, α- и β-пираноза; см. *Моносахариды*) и соединяться гликозидной связью с любой гидроксильной группой соседнего остатка (включая полуацетальный гидроксил). Отсюда следует, что даже из двух одинаковых гексоз можно построить 30, а из двух разных гексоз – 56 изомерных дисахаридов; три разные гексозы теоретически дают 4896 изомерных трисахаридов; с ростом степени полимеризации число возможных изомеров быстро достигает астрономич. величин.

Если в молекуле О. все гликозидные связи образованы полуацетальным гидроксилом одного и спиртовым гидроксилом другого моносахаридного остатка, в конце цепи остается один незамещенный полуацетальный гидроксил, за счет к-рого О. проявляет св-ва карбонильных соед., характерные для моносахаридов (р-ции окисления и восстановления, мутаротацию и др.); такие О. наз. восстанавливающими (редуцирующими). Если же один из моносахаридных остатков в молекуле О. связан гликозидной связью с полуацетальным гидроксилом другого моносахарида, такие О. не содержат полуацетального гидроксила и наз. невосстанавливающими (нередуцирующими). О., в к-рых к спиртовым гидроксилам каждого моносахаридного остатка присоединено не более одного соседнего остатка, наз. линейными (неразветвленными); присоединение двух и более моносахаридов к спиртовым гидроксилам одного и того же моносахаридного остатка приводит к разветвлению О. Т. обр., уже трисахариды могут иметь развет-

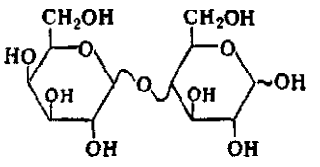
вленную структуру. Моносахаридные остатки, расположенные на концах углеводных цепей, наз. концевыми (терминальными). В восстанавливающих О. различают концевой восстанавливающий моносахарид (он м. б. только один) и концевые невосстанавливающие моносахариды (их на единицу больше, чем точек разветвлений).

Строгая номенклатура О. весьма громоздка. Название О. образуется по типу О-замещенных производных моносахаридов, исходя из названия восстанавливающего звена с указанием всех имеющихся заместителей; для невосстанавливающих О. номенклатура аналогична номенклатуре гликозидов. В названиях линейных О. часто применяется последовательное перечисление моносахаридных остатков с указанием типа связи между ними. Весьма употребительны тривиальные названия О., обычно связанные с источником получения в-ва, и способы сокращенной записи структур, в к-рых моносахаридные остатки обозначаются тремя буквами, абс. конфигурации – буквами D или L, размер цикла – буквами *f* (фураноза) или *p* (пираноза), конфигурации гликозидных центров – буквами α или β; цифры в скобках обозначают положения гидроксильных групп, участвующих в межмономерной связи; направление гликозидной связи указывается стрелкой (знак ~ обозначает, что моносахарид может иметь α- или β-конфигурацию). Примеры О.: невосстанавливающий дисахарид α,α-трегалоза (α-D-глюкопиранозил-α-D-глюкопиранозид; ф-ла I), восстанавливающие дисахариды лактоза (4-O-β-D-галактопиранозил-D-глюкоза; II) и мальтоза, или солодовый сахар (4-O-α-D-глюкопиранозил-D-глюкоза; III), разветвленный гетеротрисахарид солатриоза (2-O-α-L-рамнопиранозил-3-O-β-D-глюкопиранозил-D-галактоза; IV), линейный гомотрисахарид мальтотриоза [O-α-D-глюкопиранозил-(1 → 4)-O-α-D-глюкопиранозил-(1 → → 4)-D-глюкоза; V].



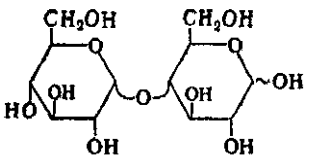
α-D-Glcp(1↔1)α-D-Glcp

I



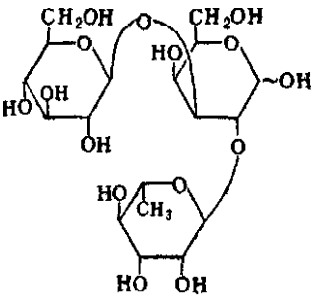
β-D-Galp(1→4)D-Glc

II



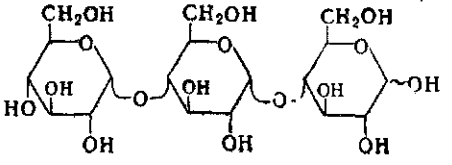
α-D-Glcp(1→4)D-Glc

III



α-L-Rhap(1→2)
β-D-Glcp(1→3) D-Gal

IV



α-D-Glcp(1→4)α-D-Glcp(1→4)D-Glc

V

Главным источником получения разнообразных О. служат р-ции частичного (химического или ферментативного) расщепления прир. *полисахаридов*, *гликолипидов* и *гликопротеинов*. Однако существует неск. групп О., встречающихся в природе в своб. состоянии. Группа *сахарозы* широко представлена в растениях, где выполняет роль легкомобилизуемого энергетич. резерва. Кроме сахарозы в эту группу входят О., образовавшиеся путем гликозилирования молекулы сахарозы остатками D-фруктозы (Fru), D-глюкозы (Glc) или D-галактозы (Gal), а также в результате последующего частичного гидролиза этих высших О.:

α-Glcp(1↔2)β-D-Fruf

Сахароза

α-D-Glcp(1↔2)β-D-Fruf(3→1)α-D-Glc

Мелецитоза

α-D-Glcp(1→3)D-Fru

Турангоза

α-D-Galp(1→6)α-D-Glcp(1↔2)β-D-Fruf

Раффиноза

α-D-Galp(1→6)D-Glc

Мелибиоза

β-D-Glcp(1→6)α-D-Glcp(1↔2)β-D-Fruf

Генцианоза

β-D-Glcp(1→6)D-Glc

Генцинобиоза

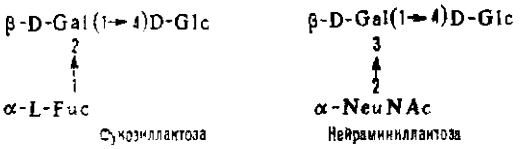
α-D-Galp(1→6)α-D-Galp(1→6)α-D-Glcp(1↔2)β-D-Fruf

Стахиоза

α-D-Glcp(1↔2)β-D-Fruf (1→2)β-D-Fruf / (6→2)β-D-Fruf

Бифурноза

О. группы лактозы содержатся в молоке млекопитающих; известно неск. десятков О. этой группы, к-рые представляют собой продукты гликозилирования молекулы лактозы остатками L-фукозы (Fuc), N-ацетил-D-глюкозамина (GlcNAc), D-галактозы, N-ацетилнейраминовой к-ты (NeuNAc; все сахара в пиранозной форме), напр.:



β-D-Gal(1→4)D-Glc
2
α-L-Fuc

Фукозиллактоза

β-D-Gal(1→4)D-Glc
3
α-NeuNAc

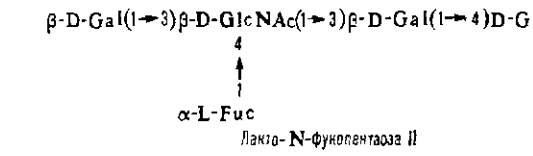
Нейраминиллактоза

β-D-Gal(1→3)β-D-GlcNAc(1→3)β-D-Gal(1→4)DGlc

Лакто-N-тетраоза

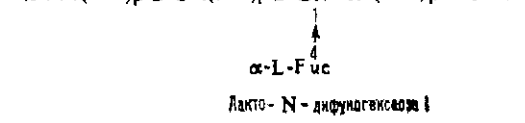
α-L-Fuc(1→2)β-D-Gal(1→3)β-D-GlcNAc(1→3)β-D-Gal(1→4)D-Glc

Лакто-N-фукопентаоза I



β-D-Gal(1→3)β-D-GlcNAc(1→3)β-D-Gal(1→4)D-Glc
4
α-L-Fuc

Лакто-N-фукопентаоза II



α-L-Fuc(1→2)β-D-Gal(1→3)β-D-GlcNAc(1→3)β-D-Gal(1→4)D-Glc
1
4
α-L-Fuc

Лакто-N-дифукогексаоза I

Обращает на себя внимание сходство этих О. с углеводными цепями гликолипидов и гликопротеинов животных тканей. Одна из ф-ций О. группы лактозы – формирование бактериальной флоры в кишечнике новорожденных, необходимой для нормального пищеварения.

Из других О., встречающихся в прир. источниках, следует упомянуть α,α-трегалозу (резервный дисахарид насекомых и грибов), а также уникальные по структуре циклодекстрины (декстрины Шардингера), представляющие собой макроциклич. молекулы из 6, 7 или 8 остатков α-D-глюкопиранозы, связанных 1 → 4-связями; циклодекстрины образуются из крахмала при действии на него амилазы из бактерий Bacillus macerans.

Большинство О.– бесцв. кристаллич. соед., раств. в воде, меньше раств. в полярных орг. р-рителях и не раств. в неполярных. Невосстанавливающие О. кристаллизуются легко, тогда как восстаиавливающие существуют в р-рах в виде смеси таутомерных форм и часто кристаллизуются с большим трудом.

Из хим. р-ций О. важнейшей является полный кислотный гидролиз под действием разб. минер. к-т, используемый для определения моносахаридного состава. Восстановление или окисление карбоиильной группы позволяет идентифицировать моносахарид, расположенный на восстанавливающем конце молекулы. Превращ. всех гидроксильных групп О. в метиловые эфиры с послед. гидролизом и идентификацией метилир. моносахаридов (т. наз. метод метилирования) служит хим. способом определения размера циклов и расположения межмономерных связей в молекулах О.; для этой же цели используется периодатное окисление. Последовательность моносахаридных остатков и конфигурации отдельных гликозидных центров определяют при расщеплении О. специфич. гликозидазами.

Для выделения О. из сложных смесей используют хроматографич. методы, причем разделение О. по степени полимеризации достигается с помощью гель-хроматографии, а более тонкое разделение изомеров выполняют с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии. Низшие О. в виде летучих производных (метиловых, триметилсилидовых эфиров или ацетатов) удается разделять с помощью ГЖХ.

Синтез О.– одна из сложнейших задач синтетич. химии углеводов. Для этой цели разработаны многочисл. приемы избират. защиты гидроксильных групп в молекулах моносахаридов и ряд весьма эффективных методов стереоспецифич. построения гликозидной связи.

Наиб. практическое использование находит сахароза, к-рая по масштабам ежегодного получения (св. 100 млн. т) занимает одно из первых мест среди индивидуальных орг. соединений. В небольших кол-вах производятся лактоза и циклодекстрины, используемые в фармацевтич. пром-сти. Синтетич. О., идентичные антигенным детерминантам бактериальных полисахаридов, могут найти применение при синтезе искусств. антигенов, перспективных для получения специфич. вакцин.

Лит.: Химия углеводов, М., 1967, с. 413–72; Staněk J., Černý M., Pacák J., The oligosaccarides, Prague, 1965. *А. Н. Усов.*

ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛА́ТЫ, см. *Олигомеры акриловые.*

ОЛИГОЭФИРАКРИЛА́ТЫ, см. *Олигомеры акриловые.*

ОЛИ́ФЫ (от греч. áleipha – мазь, масло, жир), пленкообразователи, получаемые на основе *растительных масел*. Содержат *сиккативы* – преим. линолеаты, нафтенаты или резинаты Pb, Mn, Co. Прозрачные жидкости от желтого до вишневого цвета.

Подразделяют О. на натуральные и комбинированные. Первые готовят из предварительно очищенного от фосфатидов и взвешенных примесей обезвоженного высыхающего растит. масла (чаще льняного или конопляного) двумя способами: нагреванием при 150–160 °С с одновременным продуванием воздуха (окисленные, или оксидированные, О.); нагреванием при 270–280 °С для протекания частичной полимеризации масла (полимеризованные О.). Сиккативы вводят в процессе приготовления О. в кол-ве 2,5–4,5% от массы масла.

Комбинированные О.– р-ры в уайт-спирите смесей обезвоженных при 120–130 °С растит. масел с окисленными высыхающими или полувысыхающими (подсолнечное, соевое или др.) маслами; могут содержать разл. модификаторы – гл. обр. нефтеполимерные смолы и жидкие каучуки, являющиеся «олигомерными наполнителями». Комбинированные О. подразделяют на собственно комбинированные (на основе слабо окисленных масел), «оксоль» (на основе глубоко окисленных масел) и композиционные (на основе смеси оксидир. масел с большим кол-вом модификаторов – до 50%).

Содержание нелетучих в-в в натуральных О. составляет 96 ± 1%, в комбинированных – 71 ± 1%, в оксолях и композиционных – 55 ± 1%.

Известны также синтетич. (суррогатные) О.– р-ры в орг. р-рителях продуктов переработки нефти, сланцев, древесины, отходов произ-ва СК. Эти продукты можно лишь условно называть О., поскольку они не содержат растит. масел. Синтетические О. ограниченно совместимы с натуральными и комбинированными О., а также с красками, изготовленными на их основе.

О. хорошо смачивают металлич., деревянные и др. повсти, легко наносятся кистью или валиком и высыхают в тонком слое на воздухе с образованием эластичной пленки, нерастворимой в воде и орг. р-рителях. Высыхание обусловлено окислит. полимеризацией масел, инициируемой орг. гидропероксидами, образующимися при взаимод. масла с O_2 воздуха; р-ция ускоряется сиккативами. Высыхание синтетических О. и модификаторов комбинированных О., не содержащих ненасыщ. связей, происходит в осн. в результате испарения р-рителя (см. также *Лакокрасочные покрытия*).

Старение покрытий на осиове О. при эксплуатации обусловлено дальнейшим протеканием окислит. процессов, приводящих одновременно к структурированию (при этом возрастает жесткость, хрупкость покрытия) и деструкции (потеря глянца, появление меления, т. е. выделение пигмента на пов-сти покрытия); модификаторы, так же как и масла, склонны к окислит. превращениям.

Общие требования, предъявляемые к О.: время высыхания при 20 ± 2 °С не более 24 ч; кислотное число не более 10 мг KOH/г во избежание желатинизации (превращения в гель), к-рая может наблюдаться в красках, содержащих пигменты основного характера; цвет О. не должен ухудшать цвет красок; полная прозрачность после отстаивания в течение 24 ч при комнатной т-ре; отстой не более 1% (по объему).

Используют О. для изготовления масляных красок, шпатлевок, их разведения перед нанесением, для подготовки деревянных, оштукатуренных, бетонных и др. пов-стей к окраске. Применение натуральных О. сокращается из-за большого расхода растит. масел на их изготовление – 960 кг на произ-во 1 т О., в то же время на произ-во 1 т комбинированных О. расходуется 300–700 кг растит. масла.

Лит.: Охрименко И. С., Верхоланцев В. В., Химия и технология пленкообразующих веществ, Л., 1978. *С. П. Ермилов, В. Б. Манеров.*

О́ЛОВА ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Известны простые ди- и тетрагалогениды SnX_2 и SnX_4 (см. табл.), смешанные галогениды $SnX_nX'_{4-n}$, оксогалогениды, а также комплексные – галогеностаннаты. $SnCl_4$ – бесцв. жидкость, остальные – кристаллы; хлориды и фториды Sn, а также $SnBr_4$ бесцветны. Тетрагалогениды – к-ты Льюиса, по силе их можно расположить в ряд $SnCl_4 \gg SnBr_4 > SnI_4$. Наиб. практич. значение имеют хлориды Sn.

Тетрахлорид $SnCl_4$ дымит на воздухе вследствие гидролиза; $t_{крит}$ 318,7 °С, $p_{крит}$ 3,7 МПа; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p\,(Па) = 12{,}87 - 1925/T$ (298–388 К). Хорошо смешивается с водой, при этом объем р-ра заметно меньше суммы объемов компонентов. Из горячих конц. водных р-ров при охлаждении до 83–63 °С выделяется тригидрат, при 63–56 °С – тетрагидрат, при 56–19 °С – пентагидрат, ниже 19 °С – октагидрат. Разб. р-ры $SnCl_4$ гидролизуются, в р-рах образуется также $H_2[SnCl_6]$.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ОЛОВА

Показатель	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4	β SnF_2	$SnCl_2$	$SnBr_2$	SnI_2
Сингония	Тетрагон	–	Моноклинная	Кубич	Моноклинная	Ромбич	Ромбич	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки								
a, нм	0 4048	–	1,059	1 225	1,346	0,779	–	1,429
b, нм	–	–	0,710	–	0,492	0,921	–	0 453
c, нм	0,793		1 066	–	1,386	0,443	–	1 072
угол град	–	–	103,9	–	109,5	–	–	92
Пространств группа	*I4/mmm*	–	$P2_1/c$	*Pa3*	$P2_1/c$	*Pbam*		*Cm*
Число формульных единиц в ячейке	2	–	4	8	16	4	–	6
Т кип , °С	705*	114	202	364 5	853	652	620	717
Т пл , °С	–	–33	31	144 5	215,0	246	215,5	320
Плотн г/см³	4,78	2,23	3,34 (35 °С)	4 5	4,87**	3,95	5,12	5,19
C_p^0, Дж/(моль К)	–	165,3	–	85,0	72,4	78,0	–	–
$\Delta H^0_{обр}$ кДж/моль	–	–528,8	–405 8	–	–650	–333	–260	–145,2
S^0_{298} Дж/(моль К)	–	258,5	264 7	–	96 2	134,0	–	–

* Т-ра возгонки ** Плотн α-SnF_2 5,33 г/см³

Тетрахлорид раств в этаноле, диэтиловом эфире и нек-рых др орг р-рителях; растворяет S, P, галогены; с Cl_2 дает эвтектику при –106 °С, содержащую 86% хлора. Хлориды Fe, Al, Ta, Nb частично раств в $SnCl_4$. Тетрахлорид – окислитель; склонен к р-циям присоединения, легко образует комплексные соед с HCl, NH_3, PCl_5. Так, из смеси р-ров $SnCl_4$ и NH_4Cl кристаллизуется гексахлоростаннат $(NH_4)_2[SnCl_6]$, к-рый возгоняется при 400 °С. Гексахлороста ннаты щелочных металлов разлагаются выше 600 °С. Известны аддукты $SnCl_4 \cdot NO$, $3SnCl_4 \cdot 2PH_3$, продукты присоединения спиртов, орг. сульфидов, аром. соед , эфиров и др. Получают $SnCl_4$ взаимод Sn с Cl_2 (сильноэкзотермич. р-ция). Применяют для получения Sn и оловоорг. соед , как катализатор полимеризации и др. р-ций, протраву при крашении тканей, для утяжеления натурального шелка, как компонент светочувствит. бумаги, для отделения Rb и Cs от K в аналит химии.

Дихлорид $SnCl_2$ в парах при 600–700 °С димерен; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$(Па) = = 12,73–4480/T (677–902 К); р-римость в воде 83,8 г в 100 г при 0 °С Из водного р-ра кристаллизуется дигидрат, в разб. водных р-рах гидролизуется. В присут. небольших кол-в HCl р-римость $SnCl_2$ в воде уменьшается, но при высокой кислотности повышается. $SnCl_2$ хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, пиридине и др. орг. р-рителях; р-ры $SnCl_2$ – сильные восстановители. Хлор окисляет $SnCl_2$ до $SnCl_4$, O_2 – до оксохлорида. С аммиаком $SnCl_2$ образует аммиакаты $SnCl_2 \cdot nNH_3$ (n = 1, 4, 9), с хлоридами металлов – комплексные соед , напр. $K[Sn_2Cl_5]$ (т. пл. 218 °С), $K[SnCl_3]$ (т пл 255 °С), $Sn[Al_2Cl_8]$ (т. пл. 209 °С), $Sn[AlCl_5]$ (т. пл. 158,5 °С), $Sn[Ta_2Cl_{12}]$ (т. пл. 239 °С). Получают $SnCl_2$ взаимод Sn с Cl_2, HCl или хлоридами др металлов. Применяют как катализатор полимеризации эпоксидов, восстановитель в орг синтезе, протраву при крашении тканей, для обработки пов-сти стекла и пластмасс перед металлизацией для повышения адгезии, как компонент флюса при сварке, для получения Sn, как реагент для определения Cl_2, I_2, Hg^{2+}, Fe^{3+} и др , для обесцвечивания нефтяных масел.

Тетрафторид SnF_4 хорошо раств в холодной воде, не раств в большинстве орг р-рителей, раств. в горячем ТГФ. Образует гексафторостаннаты щелочных металлов $M_2[SnF_6]$, а также $(NH_4)_4[SnF_8]$, $K_3H[SnF_8]$ и др. Получают SnF_4 либо фторированием $SnCl_4$, либо прямым взаимод Sn и F_2 Дифторид SnF_2 кристаллизуется в ромбич. (α) и моноклинной (β) модификациях, хорошо раств в воде, этаноле, диэтиловом эфире, практически не раств в $CHCl_3$, с фторидами щелочных металлов и аммония образует соед. $M[SnF_3]$, известен также $Na[Sn_2F_5]$, получают взаимод SnO с газообразным HF. Применяют как компонент зубных паст, флюсов для пайки, твердых электролитов и электролитов для лужения.

Тетрабромид $SnBr_4$ и тетраиодид SnI_4 получают взаимод. Sn соотв. с Br_2 и I_2. Из водного р-ра при обычной т-ре $SnBr_4$ кристаллизуется в виде тетрагидрата. Гексабромооловянная к-та $H_2[SnBr_6]$ $8H_2O$ – бесцв. расплывающиеся на воздухе кристаллы; известны гексабромостаннаты (IV) $M_2[SnBr_6]$ Тетраиодид образует сильно светопреломляющие кристаллы, окрашенные от желтого до желто-коричневого цвета, раств. в CS_2, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле и др орг. р-рителях; гидролизуется водой, поэтому иодостаннаты нельзя получить из водного р-ра. Дибромид $SnBr_2$ – желтые кристаллы, хорошо раств. в воде, в р-рах гидролизуется Диодид SnI_2 – оранжево-красные кристаллы, слабо раств. в воде. SnI_2 и $SnBr_2$ раств. в метаноле; по хим св-вам сходны с $SnCl_2$ и образуют аналогичные комплексные соединения.

Получены смешанные галогениды: $SnBr_3Cl$ (т. пл. 1,0 °С, т. кип 73 °С, плотн. 3,12 г/см³), $SnBrCl_3$ (т. пл. –1,0 °С, т. кип 50 °С, плотн 2,51 г/см³) и др.

Лит Фурман А А , Неорганические хлориды (Химия и технология), М , 1980 См также лит при ст *Олово*

Н П Дергачева

ОЛОВА ОКСИДЫ. Монооксид SnO – черные кристаллы, кристаллич решетка тетрагональная типа PbO (a = 0,3802 нм, c = 0,4838 нм, z = 2, пространств. группа $P4_2/nmm$), плотн. 6,446 г/см³; C_p^0 47,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –280,7 кДж/моль; S^0_{298} 57,2 Дж/(моль·К); при давлении выше 90 ГПа переходит в ромбич. модификацию (a = 0.382 нм, b = 0,361 нм, c = 0,430 нм, z = 2, пространств. группа $Pm2n$), не раств. в воде. Амфотерен, преобладают осиовные св-ва; раств. в к-тах с образованием солей Sn^{2+}; в кислых р-рах – восстановитель, окисляется до Sn^{4+}; на воздухе выше 400 °С окисляется до SnO_2; без доступа O_2 выше 180 °С диспропорционирует на SnO_2 и Sn. Полупроводник *p*- или *n*-типа в зависимости от условий получения: дырочную проводимость [ρ (0,33–1)·10^4 Ом см] имеют кристаллы, полученные осаждением из р-ров $SnCl_2$ содой или NH_3 и высушенные при т-рах до 100 °С, SnO, полученный любым способом при т-рах выше 180 °С, имеет электронную проводимость.

Получают SnO разложением SnO_2, гидроксида, оксалата или нек-рых др. солей Sn^{2+} в вакууме, атмосфере N_2 или др инертного газа, а также окислением Sn Используют SnO для получения солей Sn^{2+}, как катализатор р-ций замещения и гидролиза, черный пигмент в произ-ве стекла, восстановитель в металлургии.

Диоксид SnO_2 – бесцв. кристаллы, кристаллич решетка тетрагональная типа рутила (a = 0,4738 нм, c = 0,3188 нм, z = 4, пространств группа $P4_2/mnm$), т. пл 1630 °С; плотн 7,0096 г/см³, C_p^0 53,2 Дж/(моль К); $\Delta H^0_{обр}$ –577,63 кДж/моль, S^0_{298} 49,01 Дж/(моль·К) Испаряется преим. в виде SnO, в парах присутствуют также O_2 и оксиды Sn_nO_n, где n = 2, 3 или 4, ур-ния температурной зависимости давления пара $\lg p$(SnO, Па) = 14,55–20450/T, $\lg p(O_2$, Па) = 13,22–20000/T Не раств в воде, устойчив в водных р-рах к-т, солей, щелочей, разл. восстановителей. При сплавлении со щелочами и карбонатами образует

станнаты $M_2[Sn(OH)_6]$; при нагр в присут. восстановителей превращ. в металл. SnO_2 – полупроводник *n*-типа, ширина запрещенной зоны 3,54 эВ (300 К); подвижность электронов 7 $см^2/(В \cdot с)$; концентрация носителей заряда $3,5 \cdot 10^{14}$ $см^{-3}$; ρ $3,4 \cdot 10^3$ Ом·см. При легировании элементами V гр. (напр., Sb) электрич. проводимость SnO_2 увеличивается в 10^3-10^5 раз. SnO_2 прозрачен для видимого света и отражает ИК излучение с длиной волны выше 2 мкм.

В природе SnO_2 – минерал касситерит (оловянный камень).

Поликристаллич. SnO_2 получают прокаливанием солей Sn(IV) на воздухе, осаждением оловянных к-т из р-ров солей Sn и их послед. прокаливанием на воздухе при т-рах до 1230 °С. Монокристаллы SnO_2 выращивают из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соед. Sn, из р-ров гидротермальным синтезом. Пленки SnO_2 получают окислением пленок Sn, методом хим. транспортных р-ций из хлоридов Sn или оловоорг. соед. с их послед. пиролизом или гидролизом на подложках, конденсацией SnO_2 в вакууме из паровой фазы, содержащей Sn, O_2 и SnO.

Используют SnO_2 в виде порошков и керамики в произ-ве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, как белый пигмент в произ-ве стекла и жаропрочных эмалей и глазурей, катализатор р-ций замещения и гидролиза. Тонкие пленки SnO_2, нанесенные на стеклянные или полиэтиленовые подложки, используют в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и др транспортных ср-вах, теплоизолирующих окон в помещениях, обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах Касситерит – сырье в произ-ве Sn.

Гидраты О. о. – $SnO \cdot H_2O$, или гидроксид $Sn(OH)_2$, $SnO_2 \cdot xH_2O$, или оловянные к-ты (см *Олово*), образуются при щелочном гидролизе соотв. $SnCl_2$ и $SnCl_4$. $SnO \cdot H_2O$ – бесцв. аморфное в-во, с р-рами щелочей образует станнаты(II) $M[Sn(OH)_3]$, быстро разлагающиеся на станнаты(IV) $M_2[Sn(OH)_6]$ и Sn, что используется при нанесении покрытий из олова.

Лит Вайнштейн В М, Фистуль В И в кн Итоги науки и техники Сер Электроника и ее применение, т 4, М, 1973 с 168 52, Jarzebski Z M, Marton J P, «J Electrochem Soc», 1976, т 123, № 7, p 199C–205C, № 9, p 299C–310C, № 10, p 333C–346C, Chopra K L, Major S, Pandya D K, «Thin Solid Films», 1983, v. 102, № 1 p 1–46

И В Ковтуненко И Л Нестерова

ОЛОВА СПЛАВЫ, сплавы на основе олова. Осн. легирующие элементы – Pb, Sb, Cu, Bi, Zn, Cd. О. с характеризуются, как правило, низкой т-рой плавления, относительно низкими прочностью и твердостью, высокой пластичностью. Со мн. металлами образуют эвтектики, имеющие более низкую т-ру плавления, чем исходные металлы, напр. сплавы (приведены % Sn по массе, т. пл.) Bi – Sn (45%, 139 °С), Cd–Sn (67,76%, 177 °С), Pb–Sn (61,9%, 183 °С), Tl–Sn (56,76%, 170 °С), Zn–Sn (91%, 198 °С); твердые р-ры с легирующими металлами образует редко. Для олова весьма характерно образование интерметаллич. соед. (станнидов), имеющих, как правило, высокие т-ры плавления, напр Zr_3Sn_2 (т. пл. 1985 °С), Ti_3Sn (1663 °С), Pt_3Sn (1420 °С), Pr_2Sn (1415 °С), Cl_2Sn (1400 °С), Mg_2Sn (778 °С). Используют О. с. гл. обр. для изготовления припоев, антифрикц. сплавов, в виде покрытий и фольги (см. табл.).

Легкоплавкие **припои** представляют собой гл. обр. сплавы на основе Sn и Pb. Содержание Sn в них может колебаться от 1 до 95%; наиб. распространены О с., содержащие 59–61 и 49–51% Sn. Легирующие компоненты – Sb, Cu, Cd, Zn, Ag, In и др.; вредные примеси – Al, As и S. Припои отличаются низкой твердостью и прочностью, высокой пластичностью и корроз. стойкостью, хорошо смачивают пов-сти большинства металлов и в тонком слое обладают высоким сопротивлением усталости. Используют их при пайке деталей, испытывающих небольшие ударные нагрузки при невысоких т-рах. При пайке меди, медных сплавов, сталей или др. прочное соединение деталей достигается вследствие образования оловом твердого р-ра (или интерметаллидов) с металлом изделия. С помощью припоев

СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ ОЛОВА

Область использования	Состав сплавов, % по массе				Мех св-ва		
	Sn	Sb	Cu	Pb	Предел прочности, МПа	Относит удлинение, %	Твердость по Бриннеллю, МПа
Антифрикц сплавы	88,7–90,2	7,3–7,8	2,5–3,5	–	80,0	18,5	240,0
	81–84	10–12	5,5–6,5	–	90,0	6,0	300,0
Припои*	89–90	Не более 0,05	–	До 100	43,0	25	130
	59–61	Не более 0,05	–	То же	50,0	34	126
	49–51	0,05–0,5	–	–»–	40,0	54	149

* Припои, содержащие менее 50% Sn, относятся к сплавам свинца.

Sn – Pb можно паять практически все металлы и сплавы, за исключением Al и его сплавов, для пайки к-рых используют сплавы Sn – Zn.

Антифрикционные О. с. (оловянистые баббиты) содержат от 6 до 89% Sn (см. *Антифрикционные материалы*). Наиб. распространены сплавы, содержащие 83 и 88% Sn, легированные 7–12% Sb и 2,5–6,5% Cu. Высокие антифрикц. св-ва этих сплавов обусловлены их гетерог. структурой – в мягкой матрице твердого р-ра Sb в Sn равномерно распределены твердые кристаллы SnSb и Cu_3Sn. Баббиты характеризуются также высокой корроз. стойкостью и теплопроводностью, низким температурным коэф. линейного расширения. Увеличение содержания в сплаве Sb до 12% повышает его хрупкость, увеличение содержания Cu – твердость. Положит. влияние на св-ва баббитов оказывают небольшие кол-ва Cd, Ag и Ni, отрицательное – Pb. Применяют баббиты в подшипниках, работающих при больших ударных нагрузках.

В **покрытиях**, в т. ч. и при изготовлении белой жести, помимо чистого Sn используют сплавы Sn–Pb, Sn–Pb–Ni и Sn–Zn. Сплавы для **фольги** содержат 82–97% Sn, а также Pb, Sb и Cu.

О. с., применяемые для литья под давлением и центробежного литья посуды и деталей измерит. приборов, содержат 64–92% Sn, 5,5–36% Sb, 1–8% Cu и иногда 5–14% Pb. Сплавы Sn с Zr используют для изготовления деталей атомных реакторов, сплавы с Ta – в произ-ве турбин, с Nb – в произ-ве проводников при создании мощных магн. полей.

Лит Шпагин А И, Антифрикционные сплавы, М, 1956, Хансен М, Андерко К, Структура двойных сплавов, пер с англ, 2 изд, т I, М, 1962, Буше Н А, Подшипниковые сплавы для подвижного состава, М, 1976, Россошинский А А, Лапшов Ю К, Яценко Б П, Олово в процессах пайки, К, 1985, Tin and its alloys, ed by E S Hedges, L, 1960

И А Буше

ОЛОВА СУЛЬФИДЫ, см. *Олова халькогениды*.

ОЛОВА ХАЛЬКОГЕНИДЫ, соед. олова с серой – SnS, SnS_2, Sn_2S_3, Sn_3S_4, с селеном – SnSe, $SnSe_2$, с теллуром – SnTe. Кристаллы; не раств. в воде и разб. минер. к-тах, раств. с разложением в конц HNO_3, H_2SO_4, фтористоводородной к-те, царской водке; SnS раств. также в конц. соляной к-те и р-рах полисульфидов щелочных металлов и аммония, SnS_2 – в р-рах сульфидов щелочных металлов и аммония. О. х. – полупроводники; св-ва их представлены в таблице.

Моносульфид $SnS_{1-\delta}$ – нестехиометрич. соед., где $0 < \delta \leqslant 0,00027$, растворяет до $2,7 \cdot 10^{-2}$ ат % S, существует в двух модификациях – α и β, т-ра перехода α → β 605 °С, ΔH^0 перехода 0,7 кДж/моль; $\Delta G^0_{обр}$(α-SnS) – 108 кДж/моль; $\Delta H^0_{возг}$ 220 кДж/моль; сублимируется без разложения; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(Па) = -10600/T + 12,27$, температурный коэф. линейного расширения $14,1 \cdot 10^{-6} К^{-1}$; теплопроводность 0,113 Вт/(см·К); полупроводник обычно *p*-типа, эффективная масса дырок вдоль осей *a*, *b*, *c* $m_a = m_b = 0,2m_0$, $m_c = 1,0$ m_0 (m_0 – масса своб электрона); температурный коэф. $\Delta E = -4,8 \cdot 10^{-4}$ $К^{-1}$.

СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ОЛОВА

Показатель	α-SnS	β-SnS	SnS_2	Sn_2S_3	Sn_3S_4	α-SnSe	β-SnSe	$SnSe_2$	SnTe
Цвет	Серый	–	Золотисто-желтый	Синевато-черный	Черный	Серый	–	Серый	Серый
Сингония	Ромбич.	Ромбич.	Тригон.	Ромбич.	Тетрагон.	Ромбич.	Ромбич.	Тригон.	Кубич.
Параметры элементарной ячейки:									
a, нм	0,434	0,415	0,365	0,886	0,749	0,446	0,431	0,381	0,632
b, нм	0,399	1,15	–	1,402	–	0,419	0,170	–	–
c, нм	1,120	0,418	0,588	0,345	0,828	1,157	0,432	0,614	–
Число формульных единиц в ячейке	4	4	1	4	–	4	4	1	4
Пространств. группа	*Pcmn*	*Cmcm*	$P\bar{3}m1$	*Pmam*		*Pcmn*	*Cmcm*	$P\bar{3}m1$	$Fm\bar{3}m$
Т. пл., °С	–	881	870	675*	710*	–	880	675	807
Плотн., г/см³	5,08	–	4,5	4,87	–	6,18	–	–	6,45
C_p^0, Дж/(моль·К)	49,2	–	70	118	–	49,8	–	72	43
ΔH_{298}^0, кДж/моль	–110,0	–	–182	–176	–279	–90,8	–	–125	–60
$S_{298}^{0\ обр}$, Дж/(моль·К)	77,0	–	87,4	164	–	86	–	117	101
Ширина запрещенной зоны ΔE при 300 К, эВ	1,08	–	2,07	–	1,07 (600 °С)	0,9	–	1,0	0,18

* Разлагается с образованием SnS_2 и расплава.

Постепенно окисляется на воздухе до SnOS и SnO_2. В природе SnS – редкий минерал герценбергид.

Дисульфид SnS_2 при нагр. в вакууме разлагается на SnS и пары S; $\rho \approx 10^7$ Ом·см; полупроводник *n*-типа.

Моноселенид SnSe – нестехиометрич. соед., растворяет до 10^{-4} ат. % Se; существует в двух модификациях – α и β, т-ра перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 534 °С; сублимируется без разложения; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p\,(\text{Па}) = -10690/T + 12{,}47$ (789–975 К); $\Delta H_{возг}^0$ 212 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 26 кДж/моль; температурный коэф. линейного расширения $12 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; полупроводник *p*-типа, эффективная масса дырок $m_p = 0{,}15m_0$, подвижность дырок 70–115 см²/(В·с). Окисляется при нагр. до SnO_2.

Для диселенида $SnSe_2$: $\Delta H_{пл}^0$ 51 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p\,(\text{Па}) = -9720/T + 14{,}18$ (853–913 К); сублимируется с диссоциацией до SnSe и Se; кристаллы, выращенные из пара, – полупроводники *n*-типа, из расплава – *p*-типа; эффективная масса электроиов $m_e = 0{,}4m_0$, подвижность дырок 80 см²/(В·с) при 100 К, электронов 30 см²/(В·с).

Теллурид SnTe – нестехиометрич. соед., растворяет 0,1–1,1 ат. % Te (600 °С); существует в двух модификациях; ниже –173 °С кубич. форма переходит в ромбоэдрическую; $\Delta H_{пл}^0$ 33 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 223 кДж/моль, сублимируется без разложения; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p\,(\text{Па}) = -11211/T + 12{,}67$ (820—933 К); теплопроводность 0,07 Вт/(см·К); температурный коэф. линейного расширения $21 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}; полупроводник *p*-типа, $m_p = (0{,}06 - 0{,}14)\,m_0$, подвижность дырок 300 см²/(В·с), температурный коэф. $\Delta E - 2 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}.

Получают О. х. сплавлением простых в-в в вакуумир. ампулах или в инертной атмосфере, SnS_2 – также сплавлением SnS и S; SnS – осаждением из водных р-ров солей Sn(II) с H_2S в присут. H_2SO_4, взаимод. расплавленного $SnCl_2$ с S. Монокристаллы и эпитаксиальные пленки выращивают хим. осаждением из газовой фазы, методами хим. транспортных р-ций, монокристаллы – также направленной кристаллизацией из расплава.

О. х. – материалы для термоэлектрич. генераторов (SnTe), фоторезисторов (SnS, SnS_2, SnSe), фотодиодов (SnS, SnSe), переключателей в запоминающих устройствах ЭВМ (SnS_2, $SnSe_2$); в технике примсияют SnSe и SnTe. SnS – также весовая форма при определении Sn^{2+}, катализатор полимеризации, используется для получения SnO_2; SnS_2 – пигмент (имитатор золота, т. наз. сусальное золото) для «золочения» (дерева, гипса), весовая форма при определении Sn^{4+}; твердые р-ры SnSe – PbSe – материалы ИК оптоэлектроники, лазерной техники.

Лит. см. при ст. *Олово*. *В. П. Зломанов.*

ОЛОВО (Stannum) Sn, хим. элемент IV гр. периодич. системы, ат. н. 50, ат. м. 118,710. Прир. О. состоит из десяти изотопов: ^{112}Sn(0,96%), ^{114}Sn(0,66%), ^{115}Sn(0,35%), ^{116}Sn(14,30%), ^{117}Sn(7,61%), ^{118}Sn(24,03%), ^{119}Sn(8,58%), ^{120}Sn(32,85%), ^{122}Sn(4,72%), ^{124}Sn(5,94%). Последний изотоп слабо радиоактивен (β-излучатель, $T_{1/2} > 10^{16} - 10^{17}$ лет). Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $5s^25p^2$; степени окисления +2 и +4; энергия ионизации при последоват. переходе от Sn^0 к Sn^{5+} соотв. 7,3439, 14,6324, 30,502, 40,73 и 72,3 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,158 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) для Sn^{2+} 0,136 нм (8), Sn^{4+} 0,069 нм (4), 0,076 нм (5), 0,083 нм (6), 0,089 нм (7) и 0,095 нм (8).

Содержание О. в земной коре $8 \cdot 10^{-3}$% по массе. Самородное О. в природе не встречается. Известно 16 минералов О. Пром. применение имеют касситерит (оловянный камень) SnO_2 и в меньшей степени – станнин (оловянный колчедан) Cu_2FeSnS_4. Оловянные руды подразделяются на пегматитовые, кварцево-касситеритовые и сульфидно-касситеритовые. Касситерит встречается также в россыпях, где он концентрируется благодаря высокой плотности. Месторождения О. находятся в СССР, Малайзии, Индонезии, Таиланде, Заире, Нигерии, Боливии, Бразилии, КНР, Австралии.

Свойства. О. – серебристо-белый блестящий металл, обладающий незначит. твердостью, но большой пластичностью, ковкостью и легкоплавкостью. Ниже 13,2 °С устойчива α-модификация (серое О.) с кубич. решёткой типа алмаза, $a = 0{,}646$ нм, $z = 8$, пространств. группа $Fd\bar{3}m$, плотн. 5,75 г/см³; выше 13,2 °С устойчива β-модификация (белое О.) с тетрагон. кристаллич. решеткой, $a = 0{,}58197$ нм, $c = 0{,}3175$ нм, $z = 4$, пространств. группа $I4/amd$, плотн. 7,28 г/см³; ΔH перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 2,08 кДж/моль. При переходе β-формы в α значительно (на 25%) увеличивается уд. объем металла, к-рый при этом рассыпается в белый порошок; процесс резко ускоряется при наличии зародышей α-Sn («оловянная чума»). Т. пл. 231,9 °С, т. кип. ≈2600 °С; для белого О.: C_p^0 27,11 Дж/(моль·К), $\Delta H_{пл}^0$ 7,2 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 296 кДж/моль, S_{298}^0 51,58 Дж/(моль·К); для серого О.: C_p^0 25,79 Дж/(моль·К), S_{298}^0 44,16 Дж/(моль·К); давление пара $9{,}86 \cdot 10^{-4}$ Па (1000 К), 1,1 Па (1300 К), 22,6 Па (1500 К), 4,08 кПа (2000 К), 91 кПа (2550 К); температурный коэф. линейного расширения $1{,}99 \cdot 10^{-5}$ К (273 К), $2{,}38 \cdot 10^{-5}$ K^{-1} (373 К); теплопроводность 0,6526 Вт/(см·К) при 293 К; ρ $1{,}15 \cdot 10^{-5}$ Ом·см (20 °С). Белое О. слабо парамагнитно, атомная магн. восприимчивость $\chi + 4{,}5 \cdot 10^{-6}$ (303 К); при т-ре плавления оно становится диамагнитным, $\chi - 5{,}1 \cdot 10^{-6}$, процесс обратим. Серое О. диамагнитно, $\chi - 3{,}7 \cdot 10^{-5}$ (293 К). Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 3,72 К.

Мех. св-ва О. зависят от его чистоты и т-ры обработки, при 20 °С $\sigma_{раст}$ 10–40 МПа; относит. удлинение 40%; модуль упругости 55 ГПа, твердость по Бринеллю α-Sn 62 МПа, β-Sn 152 МПа.

При обычных условиях О. устойчиво к хим. воздействиям. Стандартный электродный потенциал для Sn/Sn^{2+} в кислой

среде −0,136 В, в щелочной среде для системы $HSnO_2^-/Sn$ ~ 0,3 В. Заметное окисление О. на воздухе наблюдается при 150 °С, с повышением т-ры скорость окисления увеличивается. Тонкая поверхностная пленка оксидов делает О. устойчивым и по отношению к воде. В разб. соляной к-те О. раств. очень медленно, в концентрированной – быстро (особенно при нагр.), с образованием хлороловянных к-т. С разб. H_2SO_4 О. почти не реагирует, с конц. H_2SO_4 взаимод. медленно. В разб. HNO_3 раств. с образованием нитрата $Sn(NO_3)_2$. Конц. HNO_3 энергично взаимод. с О., давая нерастворимую в воде β-оловянную к-ту (см. ниже). О. очень хорошо раств. в царской водке. С р-рами щелочей медленно реагирует даже на холоду, скорость р-ции значительно повышается в присут. воздуха; при этом в р-ре образуются гидроксостаннат-ионы $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Растворение О. в р-рах щелочей используют при его регенерации (после растворе- металл выделяют электролитически). С хлором и бромом О. взаимод. при обычной т-ре, с I_2 – при слабом нагревании. Р-ция с F_2 протекает при обычной т-ре чрезвычайно медленно, при 100 °С очень бурно, с появлением пламени. При нагревании О. энергично реагирует с S, Se, Te, P, а с C, N_2, H_2, Si, B, Mo, Os, Re и W непосредственно не взаимодействует. Образует с Al, Bi, Cd, Ca, Ge, In, Pb, Si, Te и Zn эвтектич. смеси; в заметных кол-вах раств. в твердом состоянии Bi, Cd, In, Pb, Sb и Zn. Мн. металлы в твердом О. раств. в очень малых кол-вах, но образуют с ним интерметаллиды. О нанб. важных соединений О. см. *Олова галогениды, Олова оксиды, Олова халькогениды, Оловоорганические соединения.*

Для соединений О., особенно в степени окисления +4, характерна большая склонность к гидролизу. Оловянные к-ты, к-рые м. б. представлены как гидратированные формы SnO_2, имеют неопределенный состав, ближе всего отвечающий ф-ле $SnO_2 \cdot 1{,}8\ H_2O$. Известны две модификации – α- и β-оловянная к-ты. α-Оловянная (ортооловянная) к-та образуется при действии NH_3 на $SnCl_4$ или действии к-т на $Na_2[Sn(OH)_6]$. β-Оловянная (метаоловянная) к-та образуется при взаимод. металлического О. с конц. HNO_3. Гидроксостаннаты $M_2[Sn(OH)_6]$, где M = Na, K, – бесцв. твердые в-ва, дающие щелочную р-цию в воде; при их дегидратации получают SnO_2 и ортостаннаты, напр. Na_2SnO_3, используемый при крашении тканей.

Сульфат О.(IV) $Sn(SO_4)_2$ выделяется из р-ра свежеосажденного гидрата SnO_2 в разб. H_2SO_4 в виде бесцв. кристаллов дигидрата. Нитрат О.(IV) $Sn(NO_3)_4$ – бесцв. твердое в-во; плотн. 2,65 г/см³; разлагается при 50 °С; получают взаимод. $SnCl_4$ с N_2O_5.

О. образует с H_2 нестабильный гидрид (станнан) SnH_4 – бесцв. газ; т. пл. −150 °С, т. кип. −52 °С; медленно разлагается уже при 0 °С на элементы, при 150 °С – быстро; по ядовитости приближается к AsH_3; получают р-цией $SnCl_4$ с $Li[AlH_4]$. Его образование также наблюдается при восстановлении солей О. цинком в солянокислой среде.

Соед. Sn(II) легко окисляются и поэтому их используют как восстаиовители. Большинство солей бесцв., хорошо раств. в воде. При добавлении к свежеприготовл. р-ру соли Sn(II) гидроксида щелочного металла или аммония образуется бесцв. осадок гидроксида $Sn(OH)_2$, к-рый при дегидратации переходит в SnO. Получены гидроксостаннаты(II), напр. $Na[Sn(OH)_3]$, $Ba[Sn(OH)_3]_2$. Сульфат О.(II) $SnSO_4$ – бесцв. кристаллы; т. пл. 360 °С (с разл.); плотн. 4,18 г/см³; р-римость в воде 15,9% по массе (19 °С) и 15,3% (100 °С); компонент электролита при лужении. Нитрат О.(II) $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$ (плотн. 1,2 г/см³) осаждается из р-ра SnO в HNO_3 при охлаждении до −20 С в виде бесцв. расплывающихся кристаллов. Несколько устойчивее оксинитрат $Sn_2O(NO_3)_2$, к-рый м. б. нагрет до 100 °С без разложения. Практически не раств. в воде фосфаты $Sn_3(PO_4)_2$ и $Sn(H_2PO_4)_2$. Пирофосфат $Sn_2P_2O_7$ имеет т. пл. 400 °С, плотн. 4,01 г/см³. Арсенат $SnHAsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ имеет плотн. 4,29 г/см³. Перхлорат О. $Sn(ClO_4)_2$ м. б. получен электролизом р-ра $AgClO_4$ в ацетонитриле с анодом из О.

Получают в пром-сти: формиат $Sn(OCOH)_2$ [т. пл. 198 °С (с разл.), плотн. 2,96 г/см³]; ацетат $Sn(OCOCH_3)_2$ (т. пл. 182 °С, т. кип. 240 °С, плотн. 2,11 г/см³); оксалат SnC_2O_4 [т. пл. 280 °С (с разл.), плотн. 3,56 г/см³]; тартрат $Sn[OCOCH(OH)CH(OH)COO]$ (т. пл. 280 °С, плотн. 2,60 г/см³); стеарат $Sn[OCO(CH_2)_{16}CH_3)_2$ (т. пл. 90 °С, плотн. 1,05 г/см³) и др. Олеат – катализатор полимеризации, антиоксидант; оксалат применяют при крашении и печатании тканей, напр. для перевода красителя в лейкоформу; тартрат – антиоксидант, антисептик в текстильной пром-сти.

Получение. Добычу О. ведут из руд с содержанием О. более 0,1%. Часто используют россыпи, полученные после преобразования первичных руд в прир. условиях, с содержанием Sn 0,01%. Руды обогащают гравитац. и флотогравитац. методами, маги. сепарацией, флотацией, а россыпи – преим. гравитац. методом. Получают концентраты с содержанием О. 40–70%. Первичные концентраты вновь обогащают теми же способами после дополнит. измельчения, иногда – с применением обжига, электростатич. или магн. сепарации. Для удаления примесей S и As концентраты обжигают при 600–700 °С, для удаления W, Bi, Fe и др. примесей их выщелачивают конц. соляной к-той при 110–130 °С в автоклаве. Оловянный концентрат затем сушат и подвергают восстановит. плавке с углем и флюсами либо с Al или Zn в электрич. печах. Образующиеся при восстановлении касситерита шлаки богаты О., поэтому они подвергаются доработке – повторной плавке и фьюмингованию с углем и пиритом (в расплавл. шлак вводят пирит и вдувают угольную пыль; пары восстановленного О. в надшлаковом пространстве вновь окисляются и уносятся в виде оксидов, осаждаясь в пылеуловителях). Черновое О., содержащее 95% Sn, рафинируют: Fe и Cu удаляют добавлением в жидкое О. угля и S; As и Sb связывают добавкой Al; Pb и Bi отгоняют из О. в вакууме при 1100 °С. Обычная чистота О. 99,8–99,9%. Особо чистое О. для полупроводниковой техники получают дополнит. очисткой – электролизом и зонной плавкой, восстановлением очищенных хлоридов. Вторичное О. извлекают из отходов белой жести и сплавов, напр. бронз. Для переработки бедных концентратов перспективно применение способов, основанных на высокой летучести хлоридов О. и их способности восстанавливаться Al, Mg, Zn.

Определение. О. относится к аналит. группе элементов, осаждаемых H_2S в кислой среде и образующих с сульфидами Na и NH_4 р-римые соли. Осаждение сероводородом из кислого р-ра позволяет отделить О. от Fe и ряда др. элементов, не осаждающихся в этих условиях. Очень чувствительная р-ция на соли О. – взаимод. с неск. каплями р-ра хлорида Au в кислой среде, в результате чего появляется темно-пурпурное окрашивание (кассиев золотой пурпур). Все соединения О. при сплавлении с Na_2O_2 дают р-римые станнаты, а после подкисления р-ра – соли Sn(IV), к-рые восстанавливают Fe, Al или Pb и титруют иодометрически. При растворении сплавов в HNO_3 часто удается количественно выделить О. в виде осадка оловянной к-ты, к-рую прокаливают и взвешивают в виде SnO_2. Метод отделения О. нерегонкой основан на летучести $SnCl_4$. Колориметрически малые кол-ва О. определяют по синей окраске с силикомолибденовой к-той или по красной окраске с дитиолом. Комплексонометрическое титрование позволяет определить О. в присут. Pb, Ni, Zn, Cd, Mn, Ag. О. определяют также спектральными методами.

Применение. О. – компонент сплавов (ок. 59% используемого О.) с Cu (бронзы), Cu и Zn (латунь), Sb (баббит), Zr (для атомных реакторов), Ti (для турбин), Nb (для сверхпроводников), Pb (для припоев) и др. (см. *Олова сплавы*). Его используют для нанесения защитных покрытий на металлы (ок. 33%), в т. ч. для произ-ва белой жести, как компонент композиц. материалов, восстановитель ионов металлов; сетки из О. служат для очистки металлургич. газов от паров ртути благодаря образованию амальгамы. О. применяют также в виде фольги, для приготовления деталей измерит. приборов, органных труб, посуды, художеств. изделий. Искусств. радиоактивный изотоп ^{119}Sn ($T_{1/2}$ 1759 сут) – источник γ-излучения в γ-спектроскопии.

При ингаляции паров или пылей металлич. О. в производств. условиях развивается пневмокониоз (станноз), острые отравления не наблюдаются. В атм. воздухе временно допустимая концентрация SnO, SnO_2 и $SnSO_4$ 0,05 мг/м³, для $SnCl_2$ макс. разовая ПДК 0,5 мг/м³, среднесуточная 0,05 мг/м³. ПДК О. в пищ. продуктах (мг/кг): в рыбных, мясных и овощах 200,0, молочных, фруктах и соках 100,0.

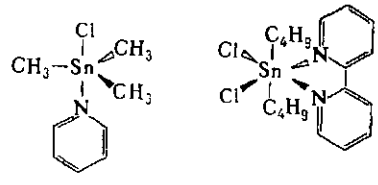
Мировое произ-во О. (без СССР) ок. 200 тыс. т/год (1982). Общие запасы О. в капиталистич. и развивающихся странах в 1981 составляли 7,36 млн. т, из них разведанные – 2,92 млн. т, в т. ч. в Индонезии – 0,74, Малайзии – 0,60 млн. т. В 1983 была организована Ассоциация стран-производителей О., куда вошли Малайзия, Индонезия, Таиланд, Боливия, Австралия, Нигерия и Заир, контролирующие более 90% суммарного выпуска О. в капиталистич. странах. Общее потребление рафинированного О. в развитых капиталистич. странах в 1982 составило 154,2 тыс. т.

Сплавы О. с медью – бронзы были известны более чем за 4 тыс. лет до н. э. Из чистого О. в древности изготовляли украшения, посуду, утварь.

Лит. Спиваковский В. Б., Аналитическая химия олова, М., 1975, Севрюков Н. Н., Кузьмин Б. А., Четвинцев Е. В., Общая металлургия, 3 изд., М., 1976, Большаков К. А., Федоров П. И., Химия и технология малых металлов, М., 1984, Жарков В. А., Козырев В. С., Федоров Т. Ф., в кн.: Итоги науки и техники. Сер. Металлургия цветных металлов, т. 15, М., 1985, с. 3–114, Cusack P. A., Smith P. J., «Specialty Inorganic Chemicals», 1981, № 40, p. 285–310, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 23, N. Y., 1983, p. 18–77.

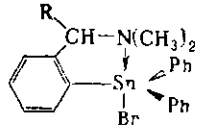
Н. П. Дергачева

ОЛОВООРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (органостанна́ны), содержат связь Sn—C. Наиб. распространены соед. Sn(IV), имеются отдельные примеры соед. Sn(II). Осн. типы О. с. Sn(IV): R_4Sn, R_3SnX, R_2SnX_2, $RSnX_3$ (X = Hal, псевдогалоген, OH, OR′ NR'_2, SR′, OCOR′, H, $OSnR_3$, SnR_3, металл и др.), $(R_2SnO)_n$, $(R_2SnS)_n$, $[RSnO(OH)]_n$ и др. Для О. с. типа R_4Sn, $R_3Sn—SnR_3$, $(R_3Sn)_2O$, оловоорг. гидридов и сульфидов, олигомерных О. с., напр. $[(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2]_2$, характерно тетраэдрич. строение с sp^3-гибридизов. орбиталями Sn; для О. с. с более электроотрицат. заместителями – обычно тригонально-бипирамидальная (sp^3d-гибридизация) или октаэдрич. (sp^3d^2) структура с 5- и 6-координац. Sn. Повышение координац. числа Sn может происходить благодаря координации с внеш. лигандом, напр. соед. ф-л I и II, внутримол. координации (III) и самоассоциации (IV):

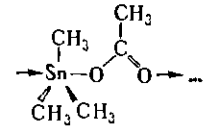


I

II



III



IV

Известны комплексы О. с. с координац. числом более 6, напр. комплекс $(CH_3)_2Sn(NCS)_2$ с трипиридилом – 7-координационный пентагонально-бипирамидальный, комплекс $PhSnCl_3$ с 4 молекулами морфолина – 8-координационный.

Для определения структуры О. с. используют методы ИК, УФ спектроскопии, рентгеноструктурный анализ, а также спектроскопии ЯМР ^{119}Sn и мессбауэровскую, к-рые позволяют определять координац. число Sn и взаимное расположение лигандов в О. с.

Соединения Sn(IV). О. с. типа R_4Sn – бесцв. жидкости (R-алкил, винил, этинил) или твердые в-ва (R-арил), раств. в орг. р-рителях, термически стабильны (до 200 °C), относительно устойчивы по отношению к воде и кислороду воздуха; RR′R″R‴Sn хиральны. Для соед. этого типа характерны р-ции разрыва связи Sn—C под действием электроф. агентов, часто с нуклеоф. содействием, напр.:

$$R_3Sn—Ar + HX \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R_3Sn—Ar \\ \vdots \\ X—H \end{array}\right] \longrightarrow R_3SnX + ArH$$

Гомолиз связи Sn—C менее характерен, может протекать под действием Br_2, I_2, N-бромсукцинимида и др. Р-ция R_4Sn с галогенидами Sn (р-ция Кочешкова) в зависимости от соотношения реагентов и т-ры приводит к хлоридам три-, ди- и моноорганостаннанов: при соотношении 3 : 1 и 200 °C образуются R_3SnHal, при 1 : 1 и 200 °C – R_2SnHal_2, при 1 : 3 и 100 °C – $RSnHal_3$. Галогены отщепляют орг. радикал от соед. R_4Sn; легкость отщепления увеличивается в ряду: алкил < винил < бензил < фенил. Соед., содержащие 2,3-ненасыщ. радикалы, легче подвергаются гетеро- и гомолитич. разрыву связи Sn—C из-за σ, π-сопряжения.

В пром-сти R_4Sn получают взаимод. $SnCl_4$ с другими металлоорг. соед., чаще всего RMgX, при нагр. в ТГФ или толуоле.

$$SnCl_4 + 4RMgX \rightarrow R_4Sn + 4MgXCl$$

R = Alk, алкенил, алкинил, Ar

Соед. R_4Sn (R = C_4H_9 и C_8H_{17}) получают р-цией R_3Al и $SnCl_4$ в присут. простых эфиров; $(CH_3)_4Sn$ – электролизом CH_3Cl и $SnCl_4$ в расплаве $NaCl-AlCl_3$.

Иногда используют гидростаннилирование (присоединение R_3SnH к алкенам и алкинам), особенно для синтеза функционально замещенных О. с.; при этом образуются β-аддукты, напр. $RCH=CH_2 + R'_3SnH \rightarrow RCH_2CH_2SnR'_3$; 1,3-диены образуют продукты 1,4-присоединения.

О. с., содержащие циклопентадиенильный или этинильный радикалы, а также радикалы, замещенные в α-положении на функц. группы, получают взаимод. станниламинов с CH-кислотами, напр.:

$$(C_4H_9)_3SnN(C_2H_5)_2 + CH_3SO_2Ph \rightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2SO_2Ph$$

О. с. типа R_nSnX_{4-n} (X = Hal или псевдогалоген, $n = 1-3$) – жидкие или твердые в-ва, раств. в орг. р-рителях (кроме фторидов), соед. при $R = CH_3$ раств. в воде. В газовой фазе и инертных р-рителях – тетраэдрич. мономеры, в твердом виде имеют тенденцию увеличивать координац. число атома Sn до 5 (R_3SnX) или 6 (R_2SnX_2 и R_2SnX_3) благодаря ассоциации через мостиковые атомы X. С увеличением объема R склонность к ассоциации уменьшается.

Соед. R_3SnX гидролитически устойчивы, R_2SnX_2 гидролизуются до оксидов R_2SnO [для О. с. с объемными R можно выделить промежуточные $R_2Sn(OH)X$], $RSnX_3$ образуют на воздухе гидраты $RSn(OH)X_2 \cdot H_2O$.

Атомы X в R_nSnX_{4-n} весьма подвижны и легко замещаются на атомы металлов Ia и IIa гр., водорода (при действии $LiAlH_4$), алкил- (при действии RMgX и др.), алкокси-, алкилтио-, аминогруппы и др.; при взаимод. с оловоорг. гидридами образуются несимметричные дистаннаны, напр. $R_3SnX + R'_3SnH \rightarrow R_3SnSnR'_3 + HX$. Р-ция со щелочами приводит к оловоорг. гидроксидам, оксидам, полимерным оксидам и органостанноновым к-там, напр.

$$R_3SnX \xrightarrow{OH^-} R_3SnOH \xrightarrow[-H_2O]{} (R_3Sn)_2O$$

$$R_2SnX_2 \xrightarrow[-H_2O]{2OH^-} (XR_2Sn)_2O \xrightarrow{2OH^-} (R_2SnO)_n$$

$$RSnX_3 \xrightarrow{OH^-} RSn(OH)X_2 \cdot H_2O \rightarrow [RSnO(OH)]_n$$

С разл. лигандами образуют комплексы $R_3SnX \cdot L$, $R_2SnX_2 \cdot L_2$, $RSnX_3 \cdot L_2$.

В пром-сти соед. R_4SnX_{4-n} получают прямыми методами из орг. галогенидов и металлич. Sn в присут. катализаторов (напр., Ph_4ShCl или Ph_3Sb) либо алкилированием галогенидов Sn магний- или литийорг. соед., напр.: $SnX_4 + nRMgX \rightarrow R_nSnX_{4-n} + nMgX_2$.

Соед. R_nSnHal_{4-n} м. б. получены также деалкилированием R_4Sn или $R_nSnR'_{4-n}$ при действии $SnCl_4$ [применяется для пром. синтеза $(C_4H_9)_3SnCl$, $(C_4H_9)_2SnCl_2$, $C_8H_{17}SnCl_2$ и Ph_3SnCl], неорг. солей ($TiCl_4$, $AlCl_3$, $BiCl_3$, $HgCl_2$ и др.), галогенов и галогеноводородных к-т. Органооловогалогениды образуются при действии галогеноводорода на R_3SnOH, R_2SnO и RSnOOH, галогена, галогеноводорода или алкилгалогенида на оловоорг. гидриды или галогена на О.с. со связями Sn—Sn.

Диарилоловогалогениды получают разложением двойных солей ариддиазонийхлорида с $SnCl_4$:

$$(Ar_2N_2Cl)_2 \cdot SnCl_4 + 2Sn \rightarrow Ar_2SnCl_2 + 2H_2 + 2SnCl_2$$

Соед. R_nSnX_{4-n} (X = CN, SCN, N_3 и др.) получают действием соответствующих к-т на R_3SnOH, $(R_3Sn)_2O$ или R_3SnNR_2 или их солей на R_nSnCl_{4-n}.

Кислородсодержащие оловоорг. соединения. Гидроксиды R_3SnOH – обычно твердые в-ва, обладают резким запахом, раств. в орг. р-рителях (низшие члены ряда раств. в воде); $(CH_3)_3SnOH$ в р-ре – димер, в твердом виде – полимер. При плавлении или растворении (за исключением R_3SnOH, где $R = CH_3$, Ar или объемный алкил) подвергаются спонтанной обратимой дегидратации:

$$2\text{—Sn—OH} \rightleftarrows \text{—SnOSn—} + H_2O$$

Получают гидроксиды щелочным гидролизом R_3SnX (X = Hal, OCOR', OR', NR'_2 и др.).

Оксиды R_2SnO – аморфные твердые нерастворимые в-ва, разлагаются выше 200 °С, имеют разветвленную полимерную структуру, их гидраты $R_2Sn(OH)_2$ нестойки; $(R_3Sn)_2O$ – жидкости, перегоняющиеся в вакууме. $[(CH_3)_2Sn]_2O$ в отличие от др. оксидов с $(CH_3)_2SnHal$ (Hal = Cl, Br) образует оксониевые соли $[(CH_3)_3Sn]_3O^+X^-$; $(Ar_3Sn)_2O$ – твердые нерастворимые в-ва. При взаимод. оксидов Sn со спиртами или фенолами образуются алкокси(арокси)диалкилолово, с орг. или неорг. к-тами или их солями – соответствующие производные, напр.:

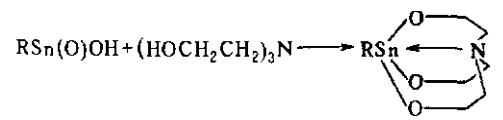
$$R_2SnO + 2R'COOH \rightarrow R_2Sn(OCOR')_2 + H_2O$$
$$R_2SnO + 2HNO_3 \rightarrow R_2Sn(NO_3)_2 + H_2O$$

Алкоксиды – жидкости, арилоксиды – твердые в-ва, чувствительны к влаге и CO_2. Р-ция гетеролитич. присоединения $(C_4H_9)_3SnOC_2H_5$ с фенилизоцианатом используется в пром. синтезе полиуретанов:

$$(C_4H_9)_3SnOC_2H_5 + PhNCO \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_3SnNPhCOOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH} (C_4H_9)_3SnOC_2H_5 +$$
$$+ PhNHCOOC_2H_5$$

Производные неорг. к-т – обычно твердые в-ва, реже масла, орг. к-т типа $R_nSn(OCOR')_{4-n}$ – жидкости или твердые в-ва. В р-ре эти соед. имеют мономерную структуру с внутримол. координацией, в твердом состоянии – полимерную с мостиковыми карбоксилатными группами. Производные орг. к-т при $n = 3$ гидролитически устойчивы, при $n = 2$ – частично, а при $n = 1$ полностью гидролизуются, при нагр. разлагаются с выделением CO_2. Получают производные орг. и неорг. к-т взаимод. их солей с оловоорг. хлоридами, действием орг. к-т или их ртутных солей на R_4Sn, внедрением SO_3 или SO_2 по связи Sn—C в R_4Sn, р-цией органооловооксидов с CO_2.

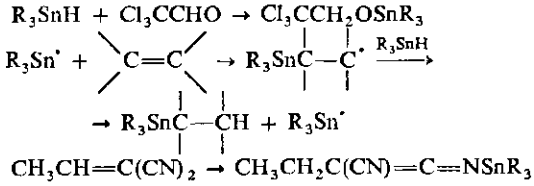
Органостанноновые к-ты RSn(O)OH – амфотерные неплавкие в-ва с т-рой разл. >300 °С, плохо раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде, имеют, по-видимому, полимерную структуру. С галогеноводородами образуют тригалогениды алкилолова $RSnHal_3$, со спиртами – соед. $RSn(OR')_3$, с аминоспиртами образуются станнатраны, напр.:



Известны 3 типа оловоорг. пероксидов: R_3SnOOR', $R_3SnOOSnR_3$ и R_3SnOOH. Алкоксипероксиды наиб. стабильны и охарактеризованы. Получают пероксиды замещением галогена в галогенидах Sn на пероксидную группу напр.:

$$(C_2H_5)_3SnCl + mpem\text{-}C_4H_9OONa \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_3SnOOC_4H_9\text{-}mpem$$

Оловоорг. гидриды R_nSnH_{4-n} ($n = 1-3$), как правило, – перегоняющиеся жидкости (CH_3SnH_3 – газ), раств. в орг. р-рителях; мономерны; медленно разлагаются даже при комнатной т-ре, устойчивость возрастает с увеличением числа алкильных групп. Вступают в гетеролитич. и гомолитич. р-ции. Оловоорг. гидриды легко замещают водород при взаимод. с др. мсталлоорг. соед., гидридами металлов Ia гр., реактивами Гриньяра и к-тами; р-цию с $Cl_2CHCOOH$ используют для их количеств. определения: $R_3SnH + Cl_2CHCOOH \rightarrow R_3SnOC(O)CHCl_2 + H_2$. Мн. р-ции оловогидридов по кратным связям протекают гетеролитически, при наличии электроноакцепторных заместителей или в присут. катализаторов м. б. гомолитическими; с сопряженными кратными связями образуют продукты 1,4-присоединения, напр.:



$$R_3SnH + CH_3CH{=}C(CN)_2 \rightarrow CH_3CH_2C(CN){=}C{=}NSnR_3$$

Получают R_4SnH_{4-n} восстановлением галогенидов Sn $LiAlH_4$ или SiH_4.

О.с. со связью Sn—N. Известны 3 типа соед.: аминостаннаны $R_nSn(NR'_2)_{4-n}$, станниламины $(R_3Sn)_nNR'_{3-n}$, станназаны $(R_2Sn{=}NR')_n$. Соед. $[(CH_3)_3Sn]_3N$ имеет плоскую структуру, $[(CH_3)_2Sn{=}NC_2H_5]_3$ – циклич. тример.

Аминостаннаны вступают в р-ции присоединения и замещения, реагируют с СН-кислотами, напр.:

$$R_3SnNR_2 + (CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2C(OSnR_3)NR_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3C(NR_2){=}CH_2 + (R_3Sn)_2O + H_2O$$
$$R = mpem\text{-}C_4H_9$$
$$R_3SnNR'_2 + HC{\equiv}CH \rightarrow R_3SnC{\equiv}CSnR_3 + R'_2NH$$

С аминами происходит трансаминирование с образованием станниламинов: $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2 + C_2H_5NH_2 \rightarrow [(CH_3)_3Sn]_2N(C_2H_5)_2$.

Получают аминостаннаны нуклеоф. замещением галогена в оловогалогенидах или присоединением О.с. со связью Sn—X (X = H, OR, $OSnR_3$, NR_2) по связи C=N, напр.:

$$(CH_3)_2SnCl_2 + 2(CH_3)_2NLi \rightarrow (CH_3)_2Sn[N(CH_3)_2]_2$$
$$Ph_3SnH + PhN{=}CHPh \rightarrow Ph_3SnN(Ph)CH_2Ph$$

О.с. со связью Sn—Sn. Низшие алифатич. гексаалкилдистаннаны R_3SnSnR_3 – бесцв. перегоняющиеся жидкости, устойчивые в отсутствие O_2; высшие алифатич. и ароматич. соед. – твердые высокоплавкие в-ва. Известны циклич. олигомерные полистаннаны $(R_2Sn)_n$; мономерные диорганостанилены R_2Sn существуют лишь как интермедиаты.

Связь Sn—Sn в R_3SnSnR_3 легко расщепляется галогенами, S, O_2, галогенидами Ng и Bi, щелочными металлами и их амидами, нек-рыми орг. галогенидами. Во всех случаях образуются соответствующие производные типа R_3SnY (Y = галоген, металл) или $(R_3Sn)_2Z$ (Z = O,S). Циклич. полистаннаны реагируют с размыканием цикла, напр. $(R_2Sn)_4 + I_2 \rightarrow R_2SnI_2$, где R = *трет*-$C_4H_9$. При облучении и в присут. инициаторов происходит гомолиз связи Sn—Sn с образованием радикалов $R_3Sn^{\cdot}$ или $Ar_3Sn^{\cdot}$; последние стабильны при обычных т-рах и находятся в равновесии с $Ar_3SnSnAr_3$. Оловоорг. радикалы – интермедиаты мн. гомолитич. р-ций О. с.

Гексаалкил- и гексаарилдистаннаны получают из соответствующих галогенидов, напр.: $2R_3SnBr + Na \rightarrow R_3SnSnR_3$; $Ph_3SnBr + Ph_3SnLi \rightarrow Ph_3SnSnPh_3$; циклич. $(R_2Sn)_n$ – действием оснований на R_2SnH_2.

О. с. со связями Sn—S, Sn—Se, Sn—Te. Нанб. изучены сульфиды типов $(R_2SnS)_n$, $(R_3Sn)_2S$, R_3SnSR', $R_2Sn(SR')_2$, $RSn(SR')_3$.

Соед. $(R_2SnS)_n$ – обычно твердые в-ва с четкими т-рами плавления, имеют структуру ди- и тримеров с 4-координац. Sn. Известны также трисульфиды $(RSnS)_2S$ – нерастворимые в-ва, при высокой т-ре разлагаются не плавясь. Сульфиды Sn по св-вам сходны с соответствующими оксидами, хотя и менее реакционноспособны: труднее гидролизуются в нейтральной среде, не присоединяются к кратным связям. О. с. со связями Sn—Se, Sn—Te менее изучены.

Получают сульфиды, селениды и теллуриды взаимод. оловогалогенидов с соответствующими производными щелочных металлов или внедрением S или Te по связям Sn—Sn или Sn—Li, напр.: $Ph_3SnLi + Te \rightarrow Ph_3SnTeLi \xrightarrow{Ph_3SnCl} (Ph_3Sn)_2Te$; $(CH_3)_6Sn_2 + S \rightarrow [(CH_3)_3Sn]_2S$.

Соединения Sn(II). В этих соед. атом Sn имеет sp^2-гибридизацию. Известны соед. типа R_2Sn [R – циклопентадиенил(Cp), $[(CH_3)_3Si]_2CH$ и др.]. Соед. Cp_2Sn – бесцв. кристаллы, т. пл. 105 °C, две гибридные орбитали атома Sn служат для образования π-связи с циклопентадиеновым кольцом, на третьей орбитали находится неподеленная пара электронов. Соед. $[(CH_3)_3Si]_2CHSnCH[Si(CH_3)_3]_2$ – красные кристаллы, т. пл. 137 °C, в р-ре – мономер, в твердом виде – димер, связь Sn—Sn носит частично двоесвязанный характер. Известно также соед. CpSnCl, бесцв. кристаллы, т. пл. 160 °C, имеет структуру с мостиковыми атомами Cl.

Соед. R_2Sn (R = Alk) – сильные восстановители (окисляются O_2 воздуха до оксидов Alk_2SnO, выделяют Ag из $AgNO_3$ и Hg из сулемы), при нагр. выделяют металлич. Sn и переходят в О. с. Sn(IV); Cp_2Sn при действии HX (X = OR', CN и др.) образует SnX_2, с $SnCl_2$ при облучении дает CpSnCl, с CH_3I – соед. Sn(IV) CH_3Cp_2SnI.

О. с. Sn(II) получают при действии металлоорг. соед. на $SnCl_2$, напр. $2RLi + SnCl_2 \rightarrow R_2Sn + 2LiCl$ (R = Cp и др.) или при фотолизе $(R_2Sn)_n$. Оловодиалкилы м. б. получены дегалогенированием R_2SnCl_2 Zn, амальгамой Na или Na в жидком NH_3, напр. $(C_2H_5)_2SnCl_2 + Zn \rightarrow (C_2H_5)_2Sn + ZnCl_2$.

Применение. О. с. применяют в пром-сти и с. х-ве. Так, дибутилоловодилаурат – стабилизатор ПВХ, катализатор в произ-ве полиуретановых пен; $(C_4H_9)_3SnOONa$ – гидрофобизирующий агент для целлюлозы, хлопкового текстиля, бумаги, дерева; $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$, $Ph_3SnOCOCH_3$ и $[(C_4H_9)_3SnO]_3PO$ – фунгициды, (*цикло*-C_6H_{11})SnOH (цигексатин) – акарицид, $(C_4H_9)_3SnX$ и Ph_3SnX (X = F, $OCOCH_3$ и др.) – биоцидные компоненты противообрастающих красок.

Тетраалкилолово, а также гидриды, алкоксиды, амиды Sn и др. применяют в орг. синтезе.

О. с., особенно производные триалкилолова R_3SnX, высокотоксичны, токсичность О. с. R_2SnX_2 значительно ниже.

Мировой объем произ-ва О. с. 35 тыс. т (1980).

Лит.: Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1968; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 2, N.Y.–[a. o.], 1982, p. 519–628.

А. С. Перегудов.

ОМАГНИ́ЧИВАНИЕ водных систем (магн. обработка водных систем), метод направл. изменения физ.-хим. св-в прир. вод, технол. р-ров и суспензий действием постоянного магн. поля. Необходимыми условиями О. являются наличие в движущейся водной среде частиц дисперсной фазы, обладающих поверхностным зарядом, и термодинамич. неустойчивость этой системы. Механизм О. изучен недостаточно. О. интенсифицирует коагуляцию твердых примесей с послед. их седиментацией, коалесценцию пузырьков, кристаллизацию солей, находящихся в р-ре в пересыщ. состоянии. В результате изменяется дисперсный, газовый и частично ионный состав водных систем, что обусловливает их новые технол. св-ва. Однако в нек-рых случаях по непонятным причинам О. не дает ожидаемых результатов.

Обработку воды магн. полем осуществляют на практике с помощью спец. аппаратов, к-рые устанавливают на трубопроводы. Аппараты магн. обработки состоят из корпуса, канала для жидкости и постоянных магнитов или электромагнитов.

О. используют для предотвращения образования накипи в теплообменной аппаратуре, при обогащении полезных ископаемых, для интенсификации процессов фильтрования, сорбции, сгущения, флотации, мокрого пылеулавливания, адсорбции газов, отмывки и т.д.

Лит.: Тебенихин Е. Ф., Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках, М., 1977; Классен В. И., Омагничивание водных систем, 2 изд., М., 1982, Сокольский Ю. М., Омагниченная вода: правда и вымысел, Л., 1990.

В. Г. Зерницкий.

ОМЫЛЕ́НИЕ, гидролиз сложного эфира с образованием спирта и к-ты (или ее соли):

$$RCOOR' + H_2O \rightarrow RCOOH + R'OH$$

Происхождение термина «О.» связано с методом произ-ва мыла из жиров. О. часто наз. гидролитич. превращения любых производных к-т, приводящие к к-там или их солям (О. нитрилов, амидов, хлорангидридов и т.п.):

$$RC{\equiv}N + H_2O \rightarrow RCOOH + NH_3$$

$$RCONH_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + NH_3$$

$$RCOCl + H_2O \rightarrow RCOOH + HCl$$

Поскольку галогензамещенные углеводороды можно рассматривать как эфиры галогеноводородных к-т, их гидролиз также часто называют О.:

$$RCl + H_2O \rightarrow ROH + HCl$$

Иногда термин «О.» применяют к др. случаям гидролиза орг. соед., напр. О. простых эфиров.

Лит. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В., Синтетические методы органической химии, М., 1982.

Е. М. Рохлин.

ОМЫЛЕ́НИЯ ЧИСЛО́, масса KOH (в мг), необходимая для взаимод. со своб. к-тами и сложными эфирами, содержащимися в 1 г орг. в-ва. Равно сумме кислотного и эфирного чисел. Для определения О. ч. анализируемое в-во кипятят со спиртовым р-ром KOH; избыток щелочи оттитровывают р-ром HCl. При этом О. ч. равно $28{,}05\,(V_2 - V_1)/a$, где V_2 и V_1 – объемы (в мл) 0,5 н. р-ра HCl, пошедшие на титрование соотв. в холостом опыте и в опыте с пробой, a – навеска в-ва (в г). Для животных жиров, напр., О. ч. составляет 170–260, для растит. масел – 170–200, для пчелиного воска – 88–103.

О́НИЕВЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, солеобразные соед. общей ф-лы $R_{n+1}Э^+X^-$, в к-рых атом элемента Va–VIIa подгрупп периодич. системы с единичным положит. зарядом (Э) связан максимально возможным числом ковалентных связей с орг. остатком и(или) атомом водорода (R) и ионной связью с анионом X (X = Hal, OH, BF_4, NO_3 и др.; n – низшая степень окисления элемента). К О. с. относятся соед.

типов $R_4Э^+X^-$ (Э = N, P, As, Sb, Bi), $R_3Э^+X^-$ (Э = O, S, Se, Te) и $R_2Э^+X^-$ (Э = Cl, Br, I).

Стабильность О. с. уменьшается при переходе от элементов V гр. к элементам VII гр. периодич. системы. Р-ры О. с. в воде электропроводны. Гидроксиды О. с. (X = OH) – сильные основания, при термолизе образуют олефины (при Э = N, S, Se, Te) или алканы (при Э = P, As, Sb), напр.:

$$[(C_2H_5)_3S]^+OH^- \rightarrow CH_2{=}CH_2 + (C_2H_5)_2S + H_2O$$

$$[(C_2H_5)_4P]^+OH^- \rightarrow CH_3CH_3 + (C_2H_5)_3P{=}O$$

Наиб. общий метод получения алифатических О. с. – алкилирование алкилгалогенидами или алкилтозилатами их предшественников (алкилпроизводных, содержащих на один алкильный остаток меньше, чем соответствующее О. с.), напр.:

$$R_nЭ + R'Hal \rightarrow [R_nЭR']^+Hal^-$$

В случае малостабильных оксониевых и особенно галогениевых соед. р-цию проводят в присут. BF_3 или SbF_5 при полном отсутствии влаги. Общий способ получения ароматических О. с. – термолиз тетрафтороборатов арилдиазониев (или арилгалогениев) в среде их предшественников (соед. общей ф-лы $Ar_nЭ$), напр.:

$$Ar_nЭ + [ArN_2]^+BF_4^- \rightarrow [Ar_{n+1}Э]^+BF_4^- + N_2$$

Э = P, As, Sb, O, S, Se, Te, Cl, Br, I

О. с. Bi, Te и I можно получить протолитич. отщеплением одного арильного остатка от их ароматич. производных более высокой степени окисления:

$$Ar_{n+1}Э + HX \rightarrow [Ar_nЭ]^+X^- + ArH$$

Для каждого типа О. с. существуют специфич. методы синтеза, рассматриваемые в соответствующих статьях.

Почти все О. с. обладают физиол. активностью. Ониевые структуры входят в состав мн. прир. и биологически важных соед. (бетаины, холин и ацетилхолин, лек. ср-ва и др.). О. с., содержащие радикалы с длинной углеродной цепью, обладают поверхностной активностью и применяются как нейтральные мыла; нек-рые из них – катализаторы межфазного переноса. О. с. – промежут. продукты ряда орг. р-ций и перегруппировок (напр., *Арбузова реакция*, *Виттига реакция*, *Гофмана реакции*). К О. с. относятся мн. орг. красители. См. также *Аммониевые соединения*, *Галогениевые соединения*, *Оксониевые соединения*, *Фосфониевые соединения*.

Т. П. Толстая.

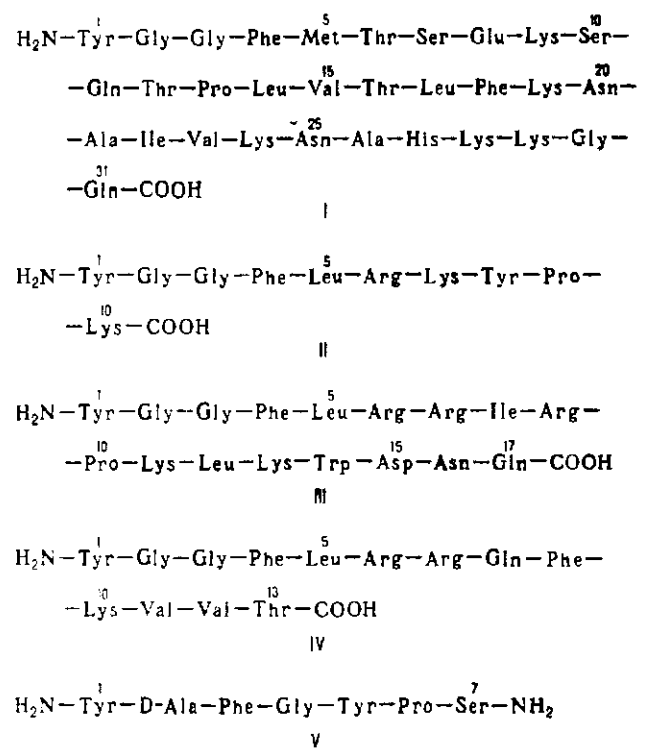
ÓНСАГЕРА ТЕОРÉМА, см. *Термодинамика необратимых процессов*.

ÓНСАГЕРА УРАВНÉНИЕ, см *Электропроводность электролитов*.

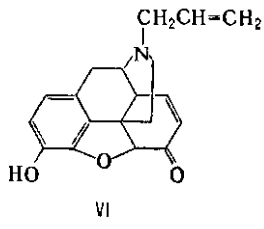
ОПЕРÓН, см. *Транскрипция*.

ОПИÓИДНЫЕ ПЕПТИ́ДЫ, группа прир. и синтетич. пептидов, сходных с опиатами (морфин, кодеин и др.) по способности связываться с опиатными рецепторами организма (структуры нервной системы, по отношению к к-рым опиаты являются экзогенными лигандами). Природные О. п. (эндогенные лиганды опиатных рецепторов) выделены впервые в 1975 из мозга млекопитающих. Это были т. наз. энкефалины – лейцин-энкефалин H_2N--Tyr—Gly—Gly—Phe—Leu—COOH (мол. м. 556; буквенные обозначения см. в ст. *Аминокислоты*) и метионин-энкефалин H_2N—Tyr—Gly—Gly—Phe—Met—COOH (мол. м. 574), представляющие собой пентапептиды, различающиеся лишь С-концевым аминокислотным остатком. Аминокислотная последовательность метионин-энкефалина идентична фрагменту 61–65 β-*липотропина*.

Из экстрактов тканей гипофиза и гипоталамуса млекопитающих выделены и другие О. п., получившие групповое название эндорфины. Все они в N-концевой области молекулы содержат обычно остаток энкефалина. Различают β-эндорфин (ф-ла I), α-эндорфин (его молекула тождественна фрагменту 1–16 β-эндорфина), γ-эндорфин (состоит из остатка α-эндорфина, связанного на С-конце с остатком лейцина) и δ-эндорфин (γ-эндорфин, связанный на С-конце с Phe—Lys). α-, β-, γ- и δ-Эндорфины тождественны соотв. фрагментам 61–76, 61–91, 61–77 и 61–79 β-липотропина. К природным О. п. относятся также α-неоэндорфин (II), β-неоэндорфин (отличается от предыдущего отсутствием на С-конце остатка лизина), динорфин А (III), динорфин Б (IV), динорфин-32 (состоит из остатков динорфина А и динорфина Б, связанных дипептидом Lys—Arg соотв. по С- и N-концам), дерморфин (V), киоторфин (H_2N—Tyr—Arg—COOH), казоморфин-5 (H_2N—Tyr—Pro—Phe—Pro—Gly—COOH), казоморфин-7 (отличается от предыдущего наличием на С-конце дополнительно двух аминокислотных остатков Pro—Ile и нек-рые др. пептиды.



Все эндогенные О. п. синтезируются в организме в виде крупных белков-предшественников, из к-рых они освобождаются в результате протеолиза. Известны три разл. белка-предшественника О. п.: проэнкефалин, проопиомеланокортин и продинорфин. Пространств. строение энкефалинов и морфина сходно. Энкефалины и эндорфины обладают обезболивающим действием (при их введении непосредственно в мозг), снижают двигат. активность желудочно-кишечного тракта, влияют на эмоциональное состояние. Действие О. п. исчезает через неск. секунд после введения налоксона (VI) – антагониста морфина.

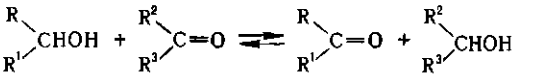


VI

Одновременно с осуществлением полного хим. синтеза природных О. п. интенсивно изучаются их разнообразные синтетич. аналоги. Особое внимание уделяется синтезу аналогов О. п., обладающих повыш. устойчивостью к действию протеолитич. ферментов. Нек-рые синтетич. аналоги О. п. проявляют морфиноподобную активность при периферич. введении.

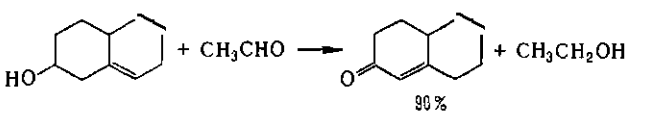
Лит. Эндорфины, под ред. Э. Коста, М. Трабукки, пер. с англ., М., 1981; Якубке Х.-Д., Ешкайт Х., Аминокислоты, пептиды, белки, пер. с нем., М., 1985, с. 289–95.
Ю. П. Шамкин

ОППЕНАУЭРА РЕАКЦИЯ (окисление по Оппенауэру), окисление (дегидрирование) первичных и вторичных спиртов до карбонильных соед. действием др. карбонильного соед. в присут. алкоголята металла:



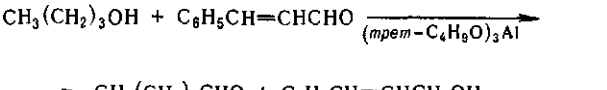
Р-цию осуществляют в мягких условиях. Катализаторы – изопропилаты, *трет*-бутилаты, фенолаты Al, K, Na или Zr(IV), смешанные алкоголяты редкоземельных металлов (*изо*-$C_3H_7OCeI_2$, *трет*-$C_4H_9OSmI_2$), Mg, Al; промоторы – вторичные алифатич. амины.

О. р. является обратной по отношению к *Меервейна–Понндорфа–Верлея реакции* (восстановление карбонильных соед.). Положение равновесия определяется различием в окислит.-восстановит. потенциалах реагирующих соединений. Равновесие сдвигают вправо применением избытка исходного карбонильного соед. и(или) выведением образующегося соед. из сферы р-ции, а также использованием карбонильных соед. с высоким окислит.-восстановит. потенциалом. Первый способ применяют гл. обр. при окислении вторичных спиртов (преим. окисляется экваториальная гидроксигруппа), напр. холестерина:



90%

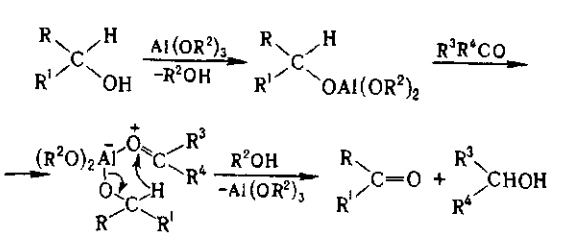
При окислении первичных спиртов их целиком переводят в алкоголяты и дегидрируют действием альдегида, кипящего при т-ре на 50 °С выше продукта р-ции, отгоняя последний из реакц. массы, напр.:



Используя соед. с высоким окислит.-восстановит. потенциалом (напр., бензохинон), можно проводить окисление при невозможности использования др. вариантов О. р. (напр., при получении хининона из хинина). Выходы карбонильного соед. до 90%.

О. р. позволяет окислять спирты, содержащие кратные связи, галогены, ацетальные, сложноэфирные и др. лабильные группы. Побочные р-ции – миграция аллильной двойной связи в α, β-положение к карбонилу (напр., при окислении холестерина, см. выше) и альдольная конденсация образующегося альдегида с кетоном-акцептором водорода (последнюю р-цию иногда используют в синтетич. целях).

Механизм р-ции включает превращ. окисляемого спирта в алкоголят, координацию алкоголята с карбонильным соед. и переход гидрид-иона (эта стадия определяет скорость р-ции) в образовавшемся промежут. комплексе:



Модификация О. р. – проведение р-ции без алкоголятов в присут. активированного Al_2O_3, гидридов щелочных металлов, скелетного Ni или комплексных соед. переходных металлов (эти р-ции осуществляют в гетерог. условиях), а также использование в р-ции карбонильных соед. с высоким окислит. потенциалом (напр., тетрахлорбензохиноны, 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон) без катализаторов.

О. р. применяют в лаб. и пром. синтезе, особенно в химии стероидов, витаминов, алкалоидов. А. Верлей и В. Понндорф в 1925–26 показали обратимость открытой ими р-ции восстановления карбонильных соед., Р. Оппенауэр в 1937 широко это использовал в химии стероидов.

Лит. Джерасси К., в кн.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 6, М., 1953, с. 235–300; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 103–05; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 4, Tl 1b, Stuttg., 1975, S. 904–33.
Д. В. Иоффе

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, раздел спектроскопии, основанный на оптико-акустич. эффекте. Последний заключается в возникновении акустич. колебаний в образце (или в соприкасающемся с ним газе) при воздействии модулированным на звуковой частоте или импульсным электромагн. излучением в оптич. диапазоне длин волн (УФ, видимым или ИК). Акустич. сигнал возникает благодаря преобразованиям части поглощенной энергии электромагн. излучения в тепловую, что приводит к соответствующим изменениям давления в самом образце или (вследствие теплопередачи через его пов-сть) в соприкасающемся с ним газе. Прямая регистрация акустич. сигнала осуществляется пьезоэлектрич. датчиком (в случае жидких или твердых образцов) или микрофоном (в случае газов). О.-а.с. с косвенной регистрацией, т.е. с микрофонной регистрацией акустич. сигнала в газе, соприкасающемся с исследуемым твердым или жидким образцом, часто наз. фотоакустич. спектроскопией. Интенсивность регистрируемого сигнала увеличивается с увеличением мощности источника электромагн. излучения и уменьшением частоты модуляции излучения, к-рая варьирует от десятков до тысяч Гц.

Зависимость интенсивности акустич. сигнала от длины волны электромагн. излучения представляет собой оптико-акустич. спектр. Поскольку акустич. колебания возникают в результате поглощения излучения, то оптико-акустич. спектры схожи с оптическими абсорбционными. О кол-ве определяемого в-ва судят по интенсивности акустич. сигнала при характеристич. длине волны; для построения градуировочных графиков используют образцы сравнения.

Косвенный метод регистрации акустич. колебаний, использующийся гл. обр. для изучения твердых образцов, реализован в пром. приборах. Последние состоят из мощной ксеноновой лампы, модулятора (вращающиеся диски с отверстиями), монохроматора, акустич. ячейки, представляющей собой герметичную полость, наполненную воздухом или др. газом и соединенную «акустич. каналом» с микрофоном, и системы регистрации. Источником излучения могут служить вольфрамогалогенные лампы, глобары (стержни из карбида Si, светящиеся при наложении электрич. напряжения), лазеры, в т.ч. импульсные. В случае ламповых источников часто осуществляют электронную модуляцию электромагн. излучения. При изучении газов и жидкостей используют прямой метод регистрации акустич. колебаний, а в качестве источника излучения – лазер.

О.-а. с. – неразрушающий метод, позволяющий изучать те же в-ва, что и абсорбц. спектроскопия, в любом агрегатном состоянии при т-рах от ~ 4 до ~ 1000 К. Для исследования достаточно неск. $см^3$ газа, неск. мкл жидкости или неск. мг твердого в-ва. Коэф. поглощения образца (см. *Абсорбционная спектроскопия*) могут варьировать в широких пределах – от 10^{-7} (в случае газов от 10^{-10}) до 10^6 $см^{-1}$. Форма и структура твердых образцов м. б. любой; эффекты, связанные с рассеянием света, оказывают незначит. влияние на результаты измерений. Т.к. изменение частоты модуляции приводит к изменению глубины, на к-рой возникают акустич. сигналы, метод позволяет проводить послойный анализ

твердых образцов и обнаруживать включения с разрешением по глубине от десятых долей мкм до десятых долей мм. О.-а.с. характеризуется низкими пределами обнаружения в-в – до сотых долей части на млрд. в газах, $\sim 10^{-11}$ г/мл в жидкостях и $\sim 10^{-5}$% по массе в твердых телах.

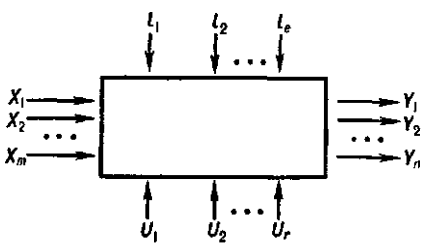
О.-а.с. применяют для аналит. контроля газов (NH_3, CO, CO_2, HF, пары воды и др.), высокочувствит. анализа жидкостей (в частности, р-ров орг. соед., комплексов металлов) и твердых в-в (напр., руд). Оптико-акустич. детекторы используют гл. обр. в бумажной и тонкослойной хроматографии, где они позволяют определять в-ва непосредственно на хроматограммах. О.-а.с. дает возможность получать оптич. характеристики светорассеивающих образцов (полупроводники, биол. объекты, полимеры и др.), измерять коэф. поглощения, квантовые выходы люминесценции, теплопроводность разл. в-в, обнаруживать фазовые переходы в твердых телах, исследовать хим. процессы на пов-сти твердого тела, изучать фотохим. р-ции и т.д. Лазерная оптико-акустич. микроскопия позволяет проводить локальный анализ твердых образцов с продольным разрешением 0,5–3 мкм и поперечным разрешением 1–5 мкм.

Оптико-акустич. эффект открыт А. Беллом в 1880.

Лит.: Жаров В. П., Летохов В. С., Лазерная оптико-акустическая спектроскопия, М., 1984; Алимарин И. П., Дурвей В. Ф., Рунов В. К., «Ж. аналит. химии», 1987, т. 42, № 1, с. 5–28; Rosencwaig A., Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, N. Y.–[a.o.], 1980. *В. К. Рунов.*

ОПТИМИЗА́ЦИЯ (от лат. optimus – наилучший) в химической технологии. Под О. обычно понимают целенаправл. деятельность, заключающуюся в получении наилучших результатов при соответствующих условиях. Постановка задачи О. предполагает наличие ее объекта, набора независимых параметров (переменных), описывающих данную задачу, а также условий (часто наз. ограничениями), к-рые характеризуют приемлемые значения независимых переменных. Еще одной обязат. компонентой описания оптимизац. задачи служит скалярная мера «качества», носящая назв. критерия оптимизации, или целевой ф-ции, и зависящая к.-л. образом от переменных О. Решение оптимизац. задачи – это поиск определенного набора значений переменных, к-рому отвечает оптим. значение критерия О.

Некоторые основные понятия. Любой хим.-технол. процесс м.б. условно изображен так, чтобы были выделены осн. группы параметров, определяющих его течение и характеризующих состояние в любой момент времени (см. рис.). Как правило, выделяют след. группы:



Схематич. изображение хим.-технол. процесса.

1) входные параметры X_i ($i = 1, 2, \ldots, m$) – переменные, значения к-рых можно измерить, но возможность воздействия на к-рые отсутствует. Пример – контролируемый состав исходного сырья, не поддающийся регулированию при эксплуатации хим. реактора.

2) Управляющие параметры U_j ($j = 1, 2, \ldots, r$) – переменные, на к-рые можно оказывать прямое воздействие в соответствии с теми или иными требованиями, что позволяет управлять процессом. Такими регулируемыми параметрами для хим. реактора м. б., напр., кол-во подаваемой в него исходной смеси компонентов, давление, т-ра теплоносителя и т.д.

3) Возмущающие параметры L_k ($k = 1, 2, \ldots, e$) – переменные, значения к-рых случайным образом изменяются во времени и к-рые недоступны для измерения имеющимися ср-вами. Примеры – разл. примеси в сырье, активность катализатора и др.

4) Выходные параметры Y_w ($w = 1, 2, \ldots, n$) – переменные, значения к-рых определяются режимом процесса и к-рые описывают его состояние, возникающее в результате суммарного воздействия входных, управляющих и возмущающих параметров (напр., характеристики получаемой продукции).

Совокупности перечисленных входных, выходных, управляющих и возмущающих параметров представляют собой соотв. векторы $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{U}$, $\boldsymbol{L}$.

По отношению к анализируемому процессу, рассматриваемому без системы управления, входные и управляющие параметры можно считать внешними, что указывает на независимость их значений от режима процесса. Последний непосредственно влияет на выходные параметры, к-рые поэтому обычно определяются как внутренние. Возмущающие параметры могут относиться и к внешним, и к внутренним: напр., неконтролируемые примеси в сырье можно рассматривать как внеш. возмущающее воздействие, а изменение активности катализатора во времени – как внутр. возмущение.

Этапы постановки оптимизационной задачи. Для О. конкретной задачи хим. технологии необходимо: а) установить возможные границы изменения переменных; б) определить количеств. критерий О., на основе к-рого можно провести анализ вариантов с целью нахождения «наилучшего»; в) выбрать внутрисистемные переменные, используемые для определения характеристик и идентификации вариантов; г) построить модель, отражающую связи между переменными.

Если подлежащая исследованию хим.-технол. система определена и области изменения ее переменных установлены (первый этап), осуществляют выбор критерия О., посредством к-рого можно оценить характеристики системы или ее проекта для выявления «наилучшего» варианта проекта либо «наилучших» условий функционирования системы (второй этап). В общем случае критерий О. обычно представляют как ф-цию входных, выходных и управляющих параметров $R = \varphi(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{Y}, \boldsymbol{U})$. Наиб. часто выбирают критерии экономич. характера (напр., валовые капитальные затраты, чистая прибыль в единицу времени, отношение затрат к прибыли и т.д.). Кроме них м.б. использованы также технол. критерии (напр., требуется минимизировать продолжительность произ-ва изделия, максимизировать нагрузку на реактор, минимизировать кол-во потребляемой электроэнергии). Независимо от того, какой критерий выбирают при О. данного объекта, «наилучшему» варианту всегда соответствует «минимальное» или «максимальное» значение критерия.

При решении задачи О. можно применять только один критерий, поскольку невозможно получить решение, к-рое обеспечивает одновременно, напр., минимум затрат, максимум надежности оборудования и минимум потребляемой энергии. Если все же конкретная задача О. характеризуется совокупностью неск. критериев (часто при этом противоречивых), то один из путей ее решения заключается в выборе к.-л. критерия в качестве первичного, в то время как остальные критерии будут вторичными. Обычно О. используют первичный критерий; вторичные критерии рассматриваются как ограничения оптимизац. задачи, к-рые должны выполняться для решения задачи О.

На третьем этапе постановки задачи осуществляют выбор независимых переменных, к-рые позволяют адекватно оценивать качество проекта или условия функционирования системы. На этом этапе проводят различие между переменными, значения к-рых могут изменяться в достаточно широком диапазоне, и переменными, значения к-рых фиксированы и определяются внеш. факторами. Кроме того, выявляют различие между теми параметрами, к-рые могут предполагаться постоянными, и параметрами, подверженными флуктуациям вследствие воздействия неконтролируемых факторов. На данном этапе необходимо учесть все наиб. важные

переменные, от к-рых зависит функционирование системы или качество проекта, но не «перегружать» оптимизац. задачу большим числом мелких, несуществ. деталей.

После того как критерий О. и переменные задачи выбраны, на четвертом этапе нужно построить модель, к-рая описывает связи между переменными и их влияние на критерий О. В принципе она м.б. выполнена на основе непосредств. экспериментирования с системой путем поиска значений управляющих воздействий, при к-рых выбранный критерий О. имеет наилучшее значение. Однако на практике чаще используют мат. модель объекта О. (см. *Моделирование*). Применение мат. моделей предпочтительнее, поскольку опыты, проводимые на реальных системах, требуют, как правило, больших затрат ср-в и времени, а в ряде случаев связаны с значит. риском.

Мат. модель представляет собой систему ур-ний, отражающую сущность явлений, протекающих в объекте моделирования, решение к-рой с помощью определенного алгоритма позволяет прогнозировать поведение объекта при изменении входных и управляющих параметров. В самом общем виде структура модели включает осн. ур-ния материальных и энергетич. балансов, соотношения, связанные с проектными решениями, а также ур-ния, к-рые описывают физ. процессы, протекающие в системе. Эти ур-ния обычно дополняют неравенствами, к-рые определяют область изменения значений независимых переменных, позволяют сформулировать требования, накладываемые на границы изменения характеристик функционирования системы, и т.д.

Классификация оптимизационных задач. В общем случае задачу О. объектов хим. технологии можно представить как задачу минимизации или максимизации веществ. ф-ции мн. переменных $f(x)$, где x – вектор с компонентами x_i. Последние представляют собой совокупность всех переменных объекта, изменяемых при его О. На эти переменные в общем случае м.б. наложены дополнит. условия в форме равенств, неравенств, а также двусторонних ограничений сверху и снизу:

$$H_k(x) = 0 \quad k = 1, 2, \ldots, K$$

$$G_j(x) \geqslant 0 \quad j = 1, 2, \ldots, J$$

$$X_{i,\,\text{макс}} \geqslant X_i \geqslant X_{i,\,\text{мин}} \quad i = 1, 2, \ldots, N,$$

где $H_k(x)$, $G_j(x)$ веществ. нелинейные ф-ции векторного аргумента x, K, J, N – число условий соответствующих типов. При этом обычно ф-цию $f(x)$ наз. целевой, ур-ния $H_k(x) = 0$ – ограничениями в виде равенств, а неравенства $G_j(x) \geqslant 0$ – ограничениями в виде неравенств.

Задачи общего вида: минимизировать (максимизировать) $f(x)$ при указанных ограничениях, наз. оптимизац. задачами с ограничениями, или задачами условиой О. Задачи, в к-рых ограничения отсутствуют, носят назв. задач без ограничений, или задач безусловной О. Последние особенно важны, поскольку мн. методы решения условных задач основаны на сведении их к безусловным.

Оптимизац. задачи классифицируют также в соответствии с видом ф-ций $f(x)$, $H_k(x)$ и $G_j(x)$. Ф-ции мн. переменных наз. линейными, если все их частные производные 1-го порядка не зависят от переменных, в противном случае – нелинейными. Задачи, в к-рых все указанные ф-ции линейны, отиосят к задачам линейиого программирования. Если среди перечисл. ф-ций хотя бы одна нелинейна, то такие задачи обычно относятся к задачам нелинейного программирования. (Термин «программирование» в данном случае не связан непосредственно с программированием ЭВМ, а означает лишь определенную процедуру решения задачи.)

Для задач линейиого программирования разработаны эффективные алгоритмы, позволяющие находить оптим. решение за конечное число шагов, т.е. вычислений значений критерия О. Задачи нелинейного программирования решают обычно методом последоват. приближений, при этом точность получаемых решений зависит от числа выполиенных шагов; поэтому для таких задач разработан ряд спец. методов, использующих конкретные особенности критерия О. и ограничений (напр., квадратичное или динамич. программироваиие, принцип максимума и т.л.).

Подготовка задач к решению и оптимизационные расчеты. При наличии модели, отражающей связи между переменными оптимизируемого объекта, следует подготовить задачу к решению с помощью подходящего алгоритма О., к-рый позволяет найти решение задачи с заданной точностью за конечное число шагов.

Вычислит. трудности, связанные с решением оптимизац. задачи, м.б. обусловлены след. причинами: 1) плохим масштабированием переменных, что проявляется как большое различие в чувствительности критерия О. к изменениям разных переменных; 2) неудачным выбором метода О.; 3) неудачным выбором начального приближения решения.

В качестве метода О. обычно выбирают метод, к-рый приводит к конечным результатам с наим. затратами на вычисления. Выбор того или иного метода в значит. степени определяется постановкой оптимизац. задачи, а также используемой мат. моделью объекта О.

О. широко используют в хим. технологии для проектирования новых и интенсификации действующих процессов и произ-в. Примеры типовых задач О.: оптим. распределеиие технол. параметров (нагрузок, давлеиий, т-р и др.) в хим. реакторах; О. каскада аппаратов (теплообменников, дистилляц. колонн, реакторов и т.д.); О. хим.-технол. схем (ХТС) как сложных систем взаимосвязанных аппаратов; синтез оптим. структур ХТС при создании новых произ-в.

Лит. Бояринов А. И., Кафаров В. В., Методы оптимизации в химической технологии, 2 изд., М., 1975; Химмельблау Д., Прикладное нелинейное программирование, пер. с англ., М., 1975; Химический энциклопедический словарь, М., 1983; Островский Г. М., Бережинский Т. А., Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика, М., 1984; Гилл Ф., Мюррей У., Райт М., Практическая оптимизация, пер. с англ., М., 1985; Оптимизация качества. Сложные продукты и процессы, М., 1989

Н. С. Кондаков

ОПТИ́ЧЕСКАЯ АКТИ́ВНОСТЬ, способность в-ва твердого, жидкого или газа – вращать плоскость поляризации проходящего через него света. Такие в-ва наз. оптически активными. Поворот происходит либо вправо (по часовой стрелке), либо влево (против часовой стрелки), если смотреть навстречу ходу лучей света. О. а. обладают энантиомеры (см. *Изомерия*), а также энантиоморфные формы кристаллов (см. *Энантиоморфизм*) ахиральных в-в при хиральном расположении их молекул в кристаллич. решетке (напр., кварц, мочевина). От этой естественной О. а. хиральных сред отличают наведенную О. а. ахиральных в-в, к-рая появляется в них в магн. поле (*Фарадея эффект*) или при контакте с хиральными молекулами (эффект Пфейфера).

Мера О. а. – оптич. вращение α, к-рое измеряют при помощи поляриметров, спектрополяриметров и дихрографов. Уд. вращение $[\alpha]$ для жидкости вычисляют по ф-ле $[\alpha]^t_\lambda = \alpha/(l \cdot d)$, где α – угол поворота плоскости поляризации луча (в град) в кювете длиной l (в дм), d – плотн. в-ва (в г/см^3), λ и t означают длину волны света и т-ру р-ра, они влияют на величину α. Для р-ра $[\alpha]$ линейно зависит от толщины слоя р-ра и концентрации оптически активного в-ва (закон Био) и ф-ла имеет вид $[\alpha]^t_\lambda = 100\alpha/(l \cdot c)$, где c – концентрация в-ва (г в 100 см^3 р-ра). Уд. вращение зависит, кроме того, от типа р-рителя, и его также необходимо указывать. Напр., для 20% р-ра правовращающей винной к-ты в воде для D-линии натрия ($\lambda = 589$ им) и 20 °С записывают: $[\alpha]^{20}_D + 11{,}98°$ (вода, c 20). Часто вместо уд. вращения указывают молярное вращение $[M]^t_\lambda = (M[\alpha]^t_\lambda)/100$, где M – мол. масса оптически активного в-ва. Совр. поляриметры позволяют измерять О. а. с высокой точностью (до 0,001°).

Согласно О. Френелю (1823), О. а. среды объясняется различием ее показателей преломления n_+ и n_- для право- и

левополяризованных по кругу компонент плоскополяризов. луча света с длиной волны λ (в вакууме):

$$\alpha = \pi(l/\lambda)(n_- - n_+);\ \alpha > 0 \text{ при } n_+ < n_-.$$

Т. к. величина n связана с электронной *поляризуемостью* b_e молекул среды соотношением $(n^2-1)/(n^2+2) = {}^4/_3\pi N b_e$, где N – число поляризующихся частиц в единице объема (ф-ла Лоренца – Лоренца), О. а. означает различие в поляризуемости молекул под воздействием право- и левополяризованных по кругу лучей света. Работами М. Борна, К. В. Осена (Озеена), П. Друде, Э. Резерфорда, В. Куна и др. показано, что такое различие характерно для молекул, к-рые содержат два взаимодействующих друг с другом электрона (или две электронные системы), способные согласованно колебаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Этому условию отвечают колебания электронов хромофорных групп, находящихся в асимметричном окружении, т. е. в хиральных молекулах. Иными словами, хромофоры хиральных молекул с разл. интенсивностью взаимодействуют с право- и левополяризованными по кругу лучами, в разл. степени уменьшая скорость их распространения.

Если в хиральной молекуле связанные с асимметрич. центром группы не имеют полос поглощения в ближней УФ области, то О. а. такого соед. мала, как, напр., у вторичных алифатич. спиртов, для к-рых полоса поглощения группы ОН лежит в далекой УФ области (ок. 180 нм). При наличии интенсивных хромофоров (карбонильная группа или ароматич. заместитель) О. а. соединений в видимой области спектра велика. Согласно *правилам Л. А. Чугаева*, молярное вращение возрастает с приближением оптически активного хромофора к асимметрич. атому углерода, а при неизменном их взаимном расположении остается приблизительно постоянным для всех гомологичных серий соединений. Особенно велика О. а. соединений с собственно диссимметричным хромофором, таких, как гелицены (правоспиральный гексагелицен имеет $[M]_D^{20}$ + 12 200° в $CHCl_3$), *цис-* и *транс*-диены, α,β-ненасыщ. кетоны, оксалаты Co(III) и Cr(III). Значит. *вклад в О. а. дают спиральные конформации полимеров*. Так, для нативного коллагена в α-спиральной конформации характерно сильное отрицат. вращение ($[\alpha]_D$ ок. – 400°), оно падает при денатурации приблизительно до – 120°. Каждая из конформаций характеризуется своим специфичным асимметричным окружением оптически активного хромофора. Поэтому конформеры отличаются по величине и даже знаку О. а., а суммарная О. а. соединения сильно зависит от т-ры, если при этом изменяется конформац. набор молекул. Как правило, О. а. резко возрастает при закреплении одной, напр. циклич., конформации в случае образования внутримол. водородной связи.

Дж. Брюстер разработал схемы расчета знака и величины молярного вращения соед. с асимметрич. атомом углерода на основе сравнения поляризуемости заместителей при этом атоме и вкладов скошенных конформац. звеньев. Эти схемы *применяются для предсказания* абс. конфигурации и конформации хиральных молекул. С этой же целью успешно применяют правило октантов, связывающее структуру молекулы с характером зависимости ее О. а. от длины волны (с дисперсией оптич. вращения, знаком эффекта Коттона; см. *Хироптические методы*).

О. а. впервые обнаружена Д. Ф. Араго в 1811 (кварц) и Ж. Б. Био в 1815 (природные орг. в-ва).

Лит.: Потапов В. М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988, с. 186–99.

В. А. Даванков.

ОПТИ́ЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИ́Я, см. *Изомерия*.

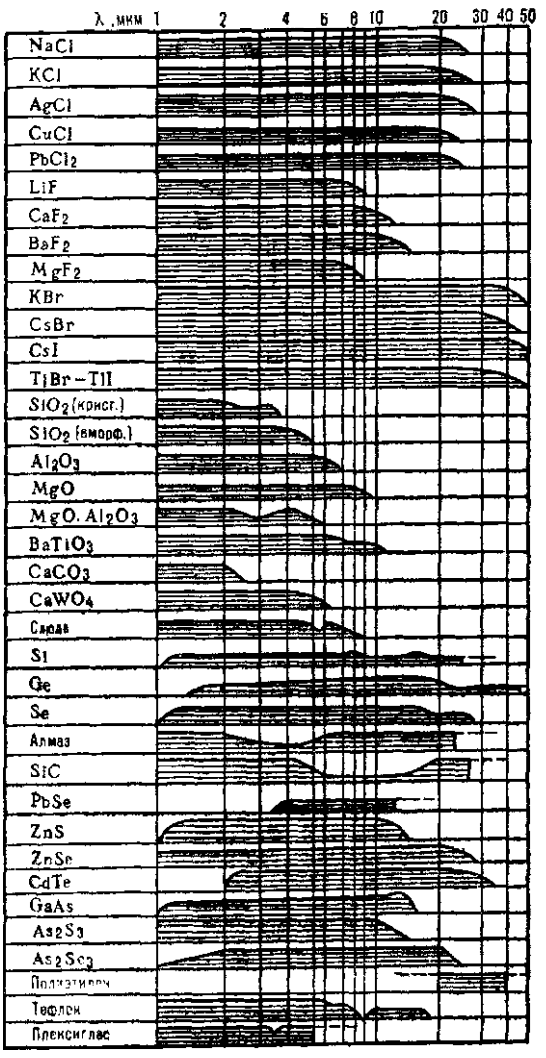
ОПТИ́ЧЕСКИЕ МАТЕРИА́ЛЫ, кристаллич. или аморфные материалы, предназначенные для передачи или преобразования света в разл. участках спектрального диапазона. Различаются по строению, св-вам, функцион. назначению, а также по технологии изготовления.

Структура и свойства. По строению О. м. подразделяют на моно- и поликристаллические, стекла, аморфные, стеклокристаллические и жидкокристаллические. Прир. м о н о к р и с т а л л ы, напр., флюорита CaF_2, кварца SiO_2, кальцита $CaCO_3$, *слюды, каменной соли* и др., давно используют в качестве О. м. Кроме того, используют большое кол-во синтетич. монокристаллов, обладающих прозрачностью в разл. участках оптич. диапазона (рис. 1) и имеющих высокую однородность и определенные габариты.

П о л и к р и с т а л л и ч е с к и е О. м. характеризуются прозрачностью, по величине сходной с прозрачностью монокристаллов, и лучшими по сравнению с ними конструкц. св-вами. Наиб. применение находит оптич. керамика (иртраны) на основе Al_2O_3 (напр., поликор, или лукалокс), Y_2O_3 (иттралокс), $MgAl_2O_4$, SiO_2 (кварцевая оптич. керамика), цирконато-титанатов Pb, La (электрооптич. керамика), а также бескислородные поликристаллические О. м. для ИК области спектра – LiF, MgF_2, ZnS, ZnSe и др.

О п т и ч е с к и е с т е к л а характеризуются высокой прозрачностью в разл. спектральных диапазонах, высокой однородностью структуры, позволяющей сохранять неизменность фронта световой волны при ее распространении в толще стекла, коррозионностойкостью, хорошими конструкц. св-вами, относительно простой технологией изготовления крупногабаритных изделий и изделий со сложной конфигурацией. Применяются с 18 в. В качестве О. м. используют бесцв. или цветные оксидные и бескислородные стекла

Рис. 1. Прозрачность оптич. материалов в ИК области спектра.



(см. также *Стекло неорганическое*). Большинство оксидных оптич. стекол – силикатные (более 30–40% SiO_2 по массе), свинцово- или боросиликатные, а также многокомпонентные оксидные системы из 10–12 разл. оксидов, напр. алюмосиликафосфатные стекла, содержащие Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5. Несиликатные оксидные стекла содержат P_2O_5, B_2O_3, GeO_2 или TeO_2. При изменении состава стекол изменяются и их оптич. константы, гл. обр. показатель преломления n_D и коэф. дисперсии света ν_D. В зависимости от величин этих характеристик на диаграмме $n_D - \nu_D$ (т. наз. диаграмма Аббе) О. м. делят на типы – кроны и флинты (рис. 2). Флинты характеризуются малым коэф. дисперсии ($\nu_D < 50$), кроны – большим ($\nu_D > 50$). Стекла обоих типов наз. легкими или тяжелыми в зависимости от величины показателя преломления. Обе разновидности стекол имеют общие компоненты – SiO_2, Na_2O, K_2O. Кроме того, для увеличения ν_D в состав кронов добавляют B_2O_3, Al_2O_3, BaO, CaO, в состав флинтов – PbO, TiO_2, ZnO, MgO, Sb_2O_3. Осветлители стекол – As_2O_3 и Sb_2O_3. Наиб. высокими значениями ν_D обладают фосфатные флинты на основе P_2O_5 (особенно при введении фторидов металлов).

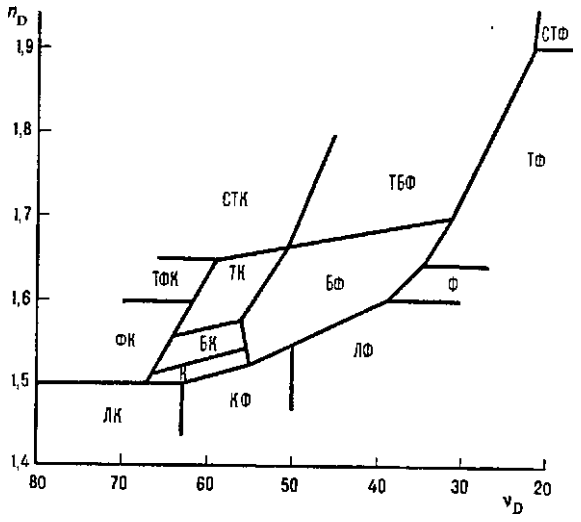


Рис. 2. Классификация оптич. стекол (диаграмма Аббе) в зависимости от их показателя преломления (n_D) и коэф. дисперсии света (ν_D): ЛК – легкие кроны; ФК – фосфатные кроны; ТФК – тяжелые фосфатные кроны; К – кроны; БК – баритовые кроны; ТК – тяжелые кроны; КФ – кронфлинты; БФ – баритовые флинты; ТБФ – тяжелые баритовые флинты; ЛФ – легкие флинты; Ф – флинты; ТФ – тяжелые флинты; СТФ – сверхтяжелые флинты; СТК – сверхтяжелые кроны.

Особое место среди стекол занимают фотохромные (см. *Фотохромизм*) стекла. Выделяют также кварцевые стекла, уникальные по термо- и хим. стойкости, огнеупорности и др. св-вам. Стеклообразный SiO_2 – осн. компонент кварцевых оптич. волокон для протяженных волоконно-оптич. линий связи; такие волоконно-оптич. материалы характеризуются миним. оптич. потерями на поглощение ($\sim 10^{-6}$ см$^{-1}$). Для линий протяженностью 10–100 м используют также оптич. волокна на основе поликомпонентных стекол и полимеров (онтич. потери $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$ см$^{-1}$).

Оптич. потери (теоретические) у бескислородных оптич. стекол на 1–3 порядка ниже, чем у оксидных. В качестве таких материалов для ИК диапазона используют обычно разл. халькогенидные стекла, содержащие As, S (Se, Te), Sb, P, Tl, Ge и др. Наим. онтич. потерями в ИК диапазоне обладают оптич, волокна на основе галогенидов Ag, Tl и их твердых р-ров и волоконные световоды на основе фтороцирконатных (содержат Zr, F с добавлением Ba, Na, РЗЭ и др.) и халькогенидных стекол [содержат As – S(Se) – Ge].

К аморфным О. м. относятся мн. неорг. и орг. в-ва. Среди первых наиб. распространены аморфный Si, SiO_2, оксиды II–VI групп, соед. типа $A^{II}B^{VI}$, среди вторых – разл. полимеры: полиметилметакрилат (орг. стекло), полистирол, мн. фторопласты.

Неорг. аморфные О. м. используют гл. обр. в виде разл. пленок, иногда в виде массивных образцов (напр., аморфный Si); орг. аморфные О. м. – в виде пленок, оптич. волокон, массивных образцов (напр., полистирол).

О стеклокристаллических О. м. см. *Ситаллы*, о жидкокристаллических – *Жидкие кристаллы*.

К особому классу относятся О. м. с непрерывно изменяющимся составом и оптич. св-вами. Основа таких материалов – градиентные оптич. волокна или самофокусирующие градиентные оптич. элементы (напр., селфок, или градан) в виде цилиндрич. образцов (диаметр 1–10 мм), обеспечивающих фокусировку света. Изготовляют их из таллиевосиликатных или силикогерманатных стекол, кристаллич. материалов (напр., на основе твердых р-ров галогенидов Tl), полимеров (напр., полиметилметакрилата). Градиентные слои и пленки на монокристаллах ниобата Li и др. кристаллич. или стеклянных материалах – основа интегрально-оптич. устройств.

По спектральному диапазону различают О. м., пропускающие в УФ, видимой и ИК областях спектра. Нек-рые О. м. характеризуются широким плато спектрального пропускания, иногда разбиваемого на отдельные окна прозрачности селективными полосами поглощения примесей. Для работы в УФ ($\lambda > 0{,}2$ мкм), видимой и ближней ИК областях спектра применяют гл. обр. кварц, фториды Li и Na; для работы в средней и дальней областях ИК спектра – преим. бескислородные О. м. Такие О. м., как Si, Ge, GaAs, InSb, пропускают только ИК излучение; галогениды щелочных металлов, BaF_2, ZnSe прозрачны в видимой ближней и средней ИК областях спектра; KCl, GaAs, TlBr – TlI и др. пропускают интенсивное лазерное ИК излучение.

С увеличением массы атомов, составляющих структуру О. м., длинноволновая граница пропускания большего числа О. м. перемещается в сторону расширения спектрального диапазона; напр., для анионов имеет место след. ряд: оксиды $\lesssim$ фториды $\lesssim$ сульфиды $<$ хлориды $\lesssim$ селениды $<$ бромиды $\lesssim$ теллуриды $\lesssim$ иодиды. Для иодида Cs длинноволновая граница прозрачности составляет ~ 60 мкм.

По назначению различают: О. м. для элементов оптич. устройств; просветляющие, отражающие и поглощающие покрытия; электрооптич., магнитооптич., акустооптич. и пьезооптич. материалы. Иногда к О. м. относят *лазерные материалы*, материалы для преобразования света в тепло и электричество, а также О. м. в виде композитов, порошков, эмульсий: дисперсные фильтры, отражающие покрытия, люминесцирующие стекла, красители для лазеров. В качестве О. м. иногда применяют оптич. клеи (с определенным показателем преломления), прозрачные орг. *иммерсионные жидкости* и др.

Материалы оптич. устройств (линзы, светофильтры и т.п.) имеют определенный показатель преломления, высокую прозрачность в определенном спектральном диапазоне, хорошо поддаются оптико-мех. обработке (шлифованию, полировке) пов-сти. Наиб. важное св-во – оптич. однородность, т.к. ослабление (потери) света, наряду с поглощением, определяется рассеянием на разл. дефектах структуры – микровключениях посторонних фаз, пузырях и свилях (областях стекол с измененным показателем преломления), микропорах (для керамики) и т.п.

Просветляющие покрытия служат для уменьшения коэф. отражения онтич. устройств, отражающие – для изготовления зеркал, поглощающие – для чернения повсти. Разновидность просветляющих покрытий – интерференц. покрытия толщиной 10–150 мкм; они м.б. многослойными и характеризоваться постепенным изменением показателя преломления от низкого (1,3–1,55; $NaAlF_4$, MgF_2 или SiO_2) до среднего (2,0–2,6; ZrO_2, GeO_2, ZnS, TiO_2 или Al_2S_3) и высокого (более 3,0; Si, Ge). Отражающие покрытия

изготовляют гл. обр. из Ag, Au, Al, поглощающие – из углерода, оксидов, нитридов и силицидов.

Электрооптические, магнитооптические, акустооптические и пьезооптические О. м. характеризуются способностью менять свои оптич. св-ва под действием разл. полей (электрич., магн., звуковых). Наиб. распространенные электрооптич. материалы – KH_2PO_4, KH_2AsO_4 и их лейтериевые аналоги, соли др. щелочных металлов и аммония, кристаллы типа сфалерита и эвлитина, разл. сегнето- и антисегнетоэлектрики, в т.ч. $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $BaTiO_3$, бариевостронциевые бронзы и др. К магнитооптич. материалам относят железоиттриевые и железогадолиниевые гранаты, ферриты, содержащие РЗЭ, и др. (см. *Магнитные материалы*). Осн. акустооптич. и пьезооптич. материалы – кварц, мн. титанаты, ниобаты, танталаты и др. (см. *Акустические материалы*).

Многие О. м. способны поляризовать световой поток, напр. вращать плоскость поляризации света. При облучении нек-рых О. м. видимыми и УФ лучами наблюдается вторичное свечение – фотолюминесценция (см. *Люминесценция*).

Методы получения. В зависимости от состава и назначения О. м. для их получения применяют разл. методы. Общим является то, что все О. м. получают из сырья, максимально очищенного от примесей (напр., для О. м., работающих в видимой и ближней ИК областях, осн. красящие примеси – Fe, Mn, Cu, Cr, Ni, Co). Содержание примесей в сырье не должно превышать 10^{-2}% по массе, что обеспечивает коэф. поглощения менее 10^{-2} $см^{-1}$, а в случае волоконно-оптич. материалов – 10^{-5}–10^{-7}% по массе.

Для выращивания синтетич. монокристаллов используют методы *монокристаллов выращивания*, для оксидной керамики – спекание (см. *Керамика*), для получения поликристаллических О. м. из порошков – горячее прессование. Бескислородные поликристаллические О. м. для ИК области спектра с размерами зерен ~ 50 мкм и коэф. поглощения $\sim 10^{-3}$ $см^{-1}$ получают с использованием метода хим. осаждения из газовой фазы или конденсацией из паровой фазы. Оптич. стекла получают методом варки стекла. Для кварцевых оптич. волокон наиб. распространено хим. осаждение из газовой фазы по р-циям $SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$ или $SiCl_4 + O_2 + 2H_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$. Образующиеся при высокой т-ре частицы SiO_2 осаждают (в виде слоев) на внутр. пов-сть кварцевой трубки (т. наз. CVD-метод; англ. chemical vapor deposition), внеш. пов-сть цилиндрич. подложки (OVD-метод; англ. outer vapor deposition) или на торец затравочного кварцевого стержня (VAD-метод; англ. vapor axial deposition); затем при нагревании заготовка оплавляется и вытягивается в тонкое оптич. волокно. Для изменения состава и n_D кварц легируют Ge, F и др. Для получения поликомпонентных и ИК оптич. волокон используют фильерный метод или перетяжку пары «согласованных» стекол по методу «штабик-трубка».

Среди разл. методов получения градиентных материалов наиб. значение имеет обработка стекол расплавами солей щелочных металлов, при к-рой протекает диффузия ионов из стекла в расплав и наоборот (метод ионного обмена).

Неорг. аморфные О. м. получают конденсацией из парогазовой фазы, *химическими транспортными реакциями*, кристаллизацией и хим. осаждением из р-ров, облучением кристаллич. материалов и др. методами; органические – полимеризацией в блоке, р-ре и т. д. Для снижения оптич. потерь в волокнах из аморфных органических О. м. до 10^{-2}–10^{-4} $см^{-1}$ используют мономеры, предварительно подвергнутые очистке. Покрытия из О. м. наносят термич. вакуумным напылением, испаряя исходный материал в электропечах или потоком электронов (катодное, магнетронное распыление).

О. м. применяют в качестве элементов в оптич. системах приборов, оптоэлектронных устройствах, световодных системах связи, измерит. и интегральных схемах, в средствах управления и контроля технол. и физ. процессами, бытовых приборах, мед. аппаратуре и т. д.

Лит. Винчелл А. Н., Винчелл Г., Оптические свойства искусственных минералов, пер. с англ., М., 1967; Сонин А. С., Василевская А. С., Электрооптические кристаллы, М., 1971; Физико-химические основы производства оптического стекла, под ред. Н. И. Демкиной, Л., 1976; Мидвинтер Д. Э., Волоконные световоды для передачи информации, пер. с англ., М., 1983; Кочкин Ю. И., Румянцева Г. Н., «Зарубежная радиоэлектроника», 1985, № 9, с. 89–96; Леко В. К., Мазурин О. В., Свойства кварцевого стекла, Л., 1985; Deutsch T. F., «J. Electronic Materials», 1975, v. 4, №4, p. 663–719; Lucas J., «Infrared Physics», 1985, v. 25, №1/2, p. 277–81

В. В. Сахаров.

ОПТИ́ЧЕСКОЕ ВРАЩЕ́НИЕ, см. *Оптическая активность.*

ОРБИТА́ЛЬ (от лат. orbita – путь, колея), волновая ф-ция, описывающая состояние одного электрона в атоме, молекуле или др. квантовой системе. В общем случае квантовохим. термин «О.» используется для любой ф-ции Ψ, зависящей от переменных x, y, z одного электрона. В рамках *молекулярных орбиталей методов* для электронных состояний молекул часто используют приближенное описание квантовой системы как целого, задавая состояние электрона в усредненном поле, созданном ядрами и остальными электронами системы. При этом О. Ψ определяется одноэлектронным ур-нием Шредингера с эффективным одноэлектронным гамильтонианом h: $h\Psi = \varepsilon\Psi$; орбитальная энергия ε, как правило, соотносится с потенциалом ионизации (см. *Купмана теорема*). В зависимости от системы, для к-рой определена О., различают атомные, молекулярные и кристаллические О.

Атомные О. (АО) характеризуются тремя квантовыми числами: главным n, орбитальным l и магнитным m. Значение $l = 0, 1, 2, \ldots$ задает квадрат орбитального (углового) момента электрона $\hbar^2 l(l+1)$ ($\hbar$ – *постоянная Планка*), значение $m = l, l-1, \ldots, +1, 0, -1, \ldots, -l+1, -l$ – проекцию момента на нек-рую выбранную ось z; n нумерует орбитальные энергии. Состояния с заданным l нумеруются числами $n = l+1, l+2, \ldots$ В сферич. системе координат с центром на ядре атома АО имеет форму $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где θ и φ – полярные углы, r – расстояние от электрона до ядра. $R_{nl}(r)$ наз. радиальной частью АО (радиальной ф-цией), а $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферич. гармоникой. При поворотах системы координат сферич. гармоника заменяется на линейную комбинацию гармоник с одним и тем же значением l; радиальная часть АО при поворотах не меняется, и соответствующий этой АО энергетич. уровень $(2l+1)$-кратно вырожден. Обычно $R_{nl}(r) = r^l P_{nl} e^{\xi}$, где ξ – показатель орбитальной экспоненты, а P_{nl} – полином степени $(n-l-1)$. В сокращенной записи АО описывают символом nl_m, причем n обозначают цифрами 1, 2, 3, ..., значениям $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ отвечают буквы s, p, d, f, g, ...; m указывают справа внизу, напр. $2p_{+1}$, $3d_{-2}$.

Более удобны АО, содержащие не комплексные сферич. гармоники, а их линейные комбинации, имеющие вещественное значения. Такие АО наз. кубическими (тесseральными). Они имеют вид $R_{nl}(r)\, r\pi_l(x, y, z)/r^l$, где $\pi_l(x, y, z)$ – однородный полином (угловая ф-ция) степени l относительно декартовых координат электрона x, y, z с центром на ядре (направление осей произвольно); АО обозначают символами nl_{π_l}, напр. $2p_x$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$.

Если полином $P_{nl}(r)$ определяется решением ур-ния Шредингера для электрона в кулоновском поле ядра, АО наз. водородоподобными. Наиб. употребительные водородоподобные кубич. АО приведены в таблице.

ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ОРБИТАЛИ s, p, d, f-ТИПОВ

$$\Psi(x, y, z) = R_{nl}(r)\pi_l(x, y, z)$$

Угловые ф-ции $\pi_l(x, y, z)$

$$s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\left.\begin{matrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{matrix}\right\} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{1}{r} \cdot \left\{\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} d_{z2} \\ d_{x^2-y^2} \end{matrix}\right\} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{1}{r^2}\cdot\left\{\begin{matrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{matrix}\right\} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{1}{r^2}\cdot\left\{\begin{matrix} xy \\ xz \\ yz \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} f_{x^3} \\ f_{y^3} \\ f_{z^3} \end{matrix}\right\} \sqrt{\frac{7}{16\pi}}\frac{1}{r^3}\left\{\begin{matrix} x(3y^2 + 3z^2 - 2x^2) \\ y(3x^2 + 3z^2 - 2y^2) \\ z(3x^2 + 3y^2 - 2z^2) \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} f_{xyz} \\ f_{x(z^2-y^2)} \\ f_{y(z^2-x^2)} \\ f_{z(x^2-y^2)} \end{matrix}\right\} \sqrt{\frac{105}{16\pi}}\frac{1}{r^3}\left\{\begin{matrix} xyz \\ x(z^2 - y^2) \\ y(z^2 - x^2) \\ z(x^2 - y^2) \end{matrix}\right.$$

Радиальные ф-ции $R_{nl}(r)$

$$R_{nl}(r) = \alpha^{3/2} r^l \exp(-\alpha r)\cdot P_{nl}(r)$$

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $\alpha = Z/n$ (Z – заряд ядра).

$$P_{10} \quad 2$$
$$P_{20} \quad 2(1 - \alpha r)$$
$$P_{21} \quad \frac{2}{\sqrt{3}}\alpha$$
$$P_{30} \quad \frac{2}{3}(3 - 6\alpha r + 2\alpha^2 r^2)$$
$$P_{31} \quad \frac{2\sqrt{2}}{3}\alpha(2 - \alpha r)$$
$$P_{32} \quad \frac{4}{3\sqrt{10}}\alpha^2$$
$$P_{40} \quad \frac{2}{3}(3 - 9\alpha r + 6\alpha^2 r^2 - \alpha^3 r^3)$$
$$P_{41} \quad \frac{2}{\sqrt{15}}\alpha(5 - 5\alpha r + \alpha^2 r^2)$$
$$P_{42} \quad \frac{2}{3\sqrt{5}}\alpha^2(3 - \alpha r)$$
$$P_{43} \quad \frac{2}{3\sqrt{35}}\alpha^3$$

Пример: атом He, $Z = 2$;

$$3p_x = \left[\frac{2\sqrt{2}}{3}\left(\frac{2}{3}\right)\left(2 - \left(\frac{2}{3}r\right)\right)\right]\cdot \left[\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\cdot r\cdot\exp\left(-\frac{2}{3}r\right)\right]\cdot\left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cdot\frac{1}{r}\cdot x\right]$$

В хим. приложениях нередко приводят контуры АО, к-рые м. б. построены по-разному. Наиб. распространены т. наз. *фазовые пов-сти*, на к-рых изображают значения кубич. (или сферич.) гармоник: при заданных полярных углах модуль угловой части АО равен расстоянию до начала координат. На рис. 1 приведены другие, более наглядные пов-сти, на к-рых абс. величины нек-рых АО имеют постоянное значение. Оба способа изображения АО практически не различаются лишь вблизи начала координат. Во всех случаях знаками + и – (или штриховкой) указывают, какой знак имеет АО в данной области. Как и все волновые ф-ции, АО можно умножить на –1, что приведет к изменению знака ф-ции, однако смысл имеют не знаки АО сами по себе, а чередование знаков для системы АО при описании мол. орбиталей. Графич. изображение АО не всегда имеет смысл. Так, квадраты модулей сферич. гармоник не зависят от угла φ, поэтому изображение, напр., АО $2p_x$ и $2p_y$ будет совсем не похоже на изображение АО $2p_+$ и $2p_-$, хотя обе пары АО полностью эквивалентны.

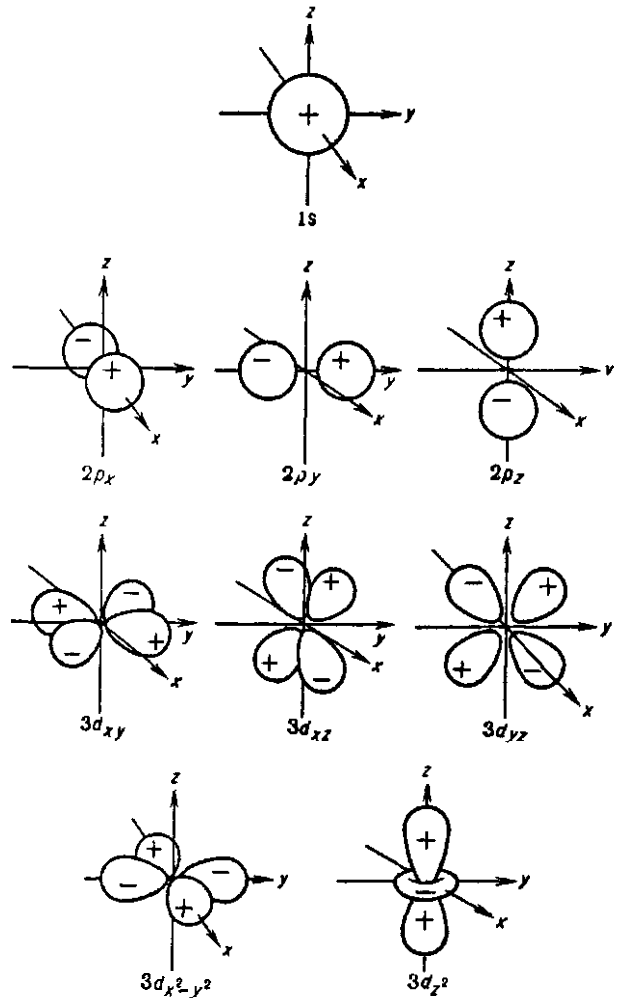


Рис. 1. Пов-сти постоянного уровня $|\Psi(x, y, z)|$ для нек-рых атомных орбиталей.

Молекулярные О. (МО) описывают электрон в поле всех ядер молекулы и усредненном поле остальных электронов. Как правило, МО не имеют простого аналит. представления и для них используют приближение линейной комбинации атомных орбиталей (см. *ЛКАО-приближение*). В методах мол. орбиталей многоэлектронная волновая ф-ция строится как произведение или определитель, составленный из спин-орбиталей, т. е. О., умноженных на спин-функцию α или β (см. *Паули принцип*).

Для молекул с симметричной ядерной конфигурацией МО классифицируют по типам симметрии. Напр., МО любой молекулы с аксиальной симметрией, в т. ч. двухатомной молекулы, можно классифицировать по поведению относительно поворотов вокруг оси молекулы (как правило, оси z). Если ξ, η, φ – набор координат электрона, напр. цилиндрических, в к-ром выделен угол φ поворота вокруг оси, все МО можно представить в форме $g_{n|m|}(\xi, \eta)\exp im\varphi$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$, а n нумерует орбитальные энергии ($n = 1, 2, 3\ldots$). При $m = 0$ такая О. не меняется при поворотах и наз.

σ-орбиталью. При $m \neq 0$ уровни с одинаковыми значениями $|m|$ двукратно вырождены. По аналогии с АО принято обозначать МО символами π, σ, φ, ..., если они отвечают $|m| = 1, 2, 3...$ Аксиальносимметричные МО обозначают символами $n|m|_{\pm}$ (справа внизу указывают знак m), напр. 2σ, $1\pi_+$, 2δ . Как и в случае атомов, нередко используются вещественнозначные формы МО, в к-рых зависимость от φ описывается простыми ф-циями декартовых координат. Соответственно возникают МО типа $1\pi_x$, $1\pi_y$, $2\delta_{xy}$ и т. д. Гомоядерная молекула имеет дополнительно центр инверсии; МО, не меняющие при инверсии знак, наз. четными, а меняющие нечетными; четность МО указывается инж. индексами g (четная) или u (нечетная).

В многоатомной молекуле симметричность ядерной конфигурации отражается в том, что при повороте вокруг главной оси симметрии орбитали либо не меняются (МО типа a), либо меняют знак (МО типа b). Симметричность или антисимметричность относительно отражения в плоскости, содержащей главную ось, либо относительно поворота вокруг оси 2-го порядка, перпендикулярной главной оси симметрии, указывают ниж. индексами 1 или 2 соотв., а в случае плоскости, перпендикулярной оси,– одним или двумя штрихами. Симметрия относительно инверсии указывается ниж. индексами g и u, как и для двухатомных молекул. Напр., в молекуле с симметрией D_{4h} орбиталь a_{2u} симметрична относительно поворота вокруг главной оси 4-го порядка, антисимметрична относительно поворота вокруг перпендикулярной оси 2-го порядка и относительно инверсии. Если при поворотах МО переходит в комбинацию двух (или трех) МО, как это имеет место для МО типа π_x и π_y, она обозначается символом «e» (или f) с соответствующими индексами (употребителен также символ t).

Изменение знака МО при отражении в плоскости означает, что в этой плоскости МО обращается в нуль. С ростом числа узловых плоскостей МО, вообще говоря, отвечает все более высоким значениям орбитальных энергий.

Для систем, где имеются локальные плоскости симметрии, напр. для молекул с ненасыщ. связями, МО обозначают не так, как следовало бы для группы симметрии C_s, т. е. не a' или a'', а используют обозначения, аналогичные обозначениям МО двухатомных молекул: МО, симметричные относительно плоскости, обозначаются как δ-орбитали, а антисимметричные относительно плоскости – как π-орбитали. Поскольку π-орбитали заведомо имеют плоскость симметрии, в к-рой они обращаются в нуль, орбитальные энергии МО возрастают в ряду $\varepsilon_\sigma < \varepsilon_\pi < \varepsilon_{\pi^*} < \varepsilon_{\sigma^*}$, где * означает разрыхляющую орбиталь (см. ниже). Орбитали, отвечающие неподеленной паре электронов, обозначаются как n.

Под действием электромагн. поля наиб. вероятны переходы с изменением состояния лишь одного из электронов, поэтому при описании *квантовых переходов* в сопряженных системах принято указывать лишь символы соответствующих МО; напр., в ненасыщ. системах возможны переходы $n \to \pi^*$, $\pi \to \pi^*$, $\pi \to \sigma^*$ и т. п.

В рамках ЛКАО-приближения МО можно связать с О. атомов, образующих молекулу. Если орбитальная энергия, отвечающая электрону в молекуле, ниже, чем в атоме, МО наз. связывающей, если выше – разрыхляющей. Если же орбитальная энергия при переходе от атомов к молекуле почти не изменяется, как в случае неподеленных пар электронов, МО наз. несвязывающей.

Схематически образование МО из АО часто передают корреляц. диаграммами. Правила построения корреляц. диаграмм состоят в том, что наиб. вклад в МО дают АО с близкими орбитальными энергиями. Кроме того, эти АО должны относиться к одному типу симметрии относительно операций симметрии молекулы. Напр., в случае диаграммы, представленной на рис. 2, АО типа $2p_x$ в молекуле оказывается π-орбиталью, а АО типа $2p_z$ – σ-орбиталью, т. е. АО $2p_x$ и $2p_z$ не должны одновременно входить в состав одной и той же МО.

Обычно МО изображают графически, указывая систему АО χ_k, ее образующих (рис. 3). При этом изображают

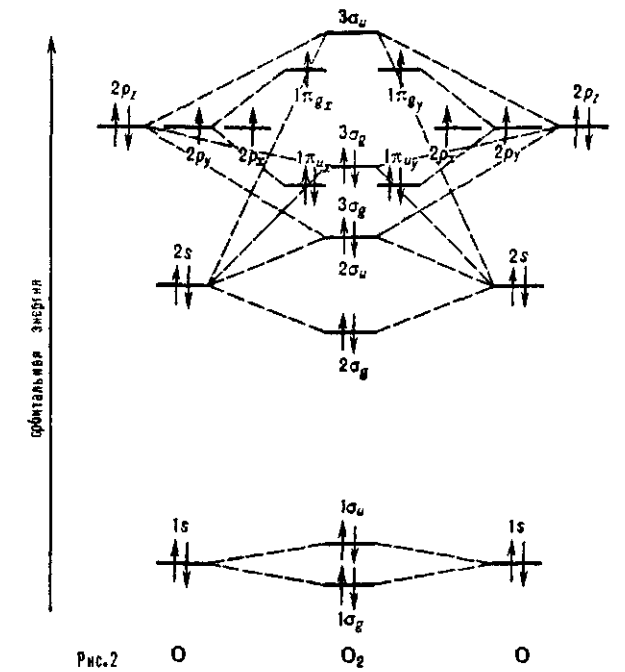


Рис.2

Рис. 2. *Корреляц. диаграммы для молекулы O_2. Горизонтальные линии* отвечают энергиям атомных и мол. орбиталей. Пунктирные линии указывают, в какие мол. орбитали входит данная атомная орбиталь с большим вкладом. Орбитали $1\sigma_g$, $2\sigma_g$, $3\sigma_g$, $1\pi_u$ связывающие, а $1\sigma_u$, $2\sigma_u$, $3\sigma_u$, $1\pi_g$ разрыхляющие. Стрелками обозначено заполнение орбиталей в основном (низшем по энергии) состоянии молекулы O_2 (триплетное состояние).

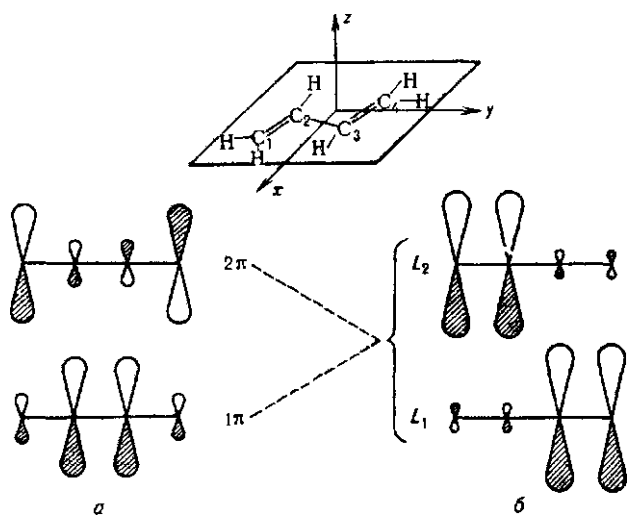


Рис. 3. Занятые π-орбитали основного состояния 1,3-бутадиена; a – 1π- и 2π-орбитали; $б$ – локализованные орбитали π-типа, полученные из 1π- и 2π-орбиталей. Орбитали расположены в порядке возрастания орбитальных энергий.

$$1\pi = a(\chi_1 + \chi_4) + b(\chi_2 + \chi_3);\ 2\pi = a(\chi_1 - \chi_4) + b(\chi_2 - \chi_3),$$

где $a = 0{,}372$, $b = 0{,}602$, χ_i атомная орбиталь $2p_z$ атома C_i ($i = 1, 2, 3, 4$). 1π-орбиталь имеет одну узловую плоскость (xy), 2π-орбиталь имеет дополнит. узловую плоскость, перпендикулярную этой плоскости и проходящую между атомами C_2 и C_3. Локализованные орбитали отвечают в осн. хим. связям C_1 C_2 (L_1) и C_3 C_4 (L_2): $L_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\pi + 2\pi)$, $L_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\pi - 2\pi)$. Напр., $L_1 = c(\chi_1 + \chi_2) + d(\chi_3 - \chi_4)$, где $d = 0{,}162$, $c = 0{,}689$. Изолир. двойной связи $C_1{=}C_2$ отвечает орбиталь π-типа $0{,}707 \cdot (\chi_1 + \chi_2)$.

контуры АО, расположенных вблизи соответствующих ядер молекулы. Размеры АО на рис. отражают величину коэф. перед ней в представлении МО $\Psi = \sum_k C_k \chi_k$, а знаки (фазы) АО учитывают знак C_k. В хим. приложениях применяют несимметричные О., локализованные в отдельных областях пространства и описывающие в этих областях распределение электронной плотности. Закономерности строения локализованных О. в эквивалентных фрагментах разл. молекул часто связывают с предоставлением о гибридизации АО.

Базисные орбитали. Помимо рассмотренных АО и МО, имеющих ясный физ. смысл, в квантовой химии часто используют О., к-рые определяют формальным образом. Таковы, в частности, базисные О., линейная комбинация к-рых позволяет правильно описать АО или МО в ЛКАО-приближении. В роли базисных используют О., близкие по форме к атомным О. Напр., слэйтеровские О. имеют вид $r^k e^{-\zeta r} Y_l(\theta, \varphi)$, гауссовы О. – $r^k e^{-\zeta r^2} Y_{lm} \theta, \varphi)$ или $x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$ (декартовы гауссовы орбитали). Нередко в роли базисных О. используют линейные комбинации неск. гауссовых О. (при этом говорят о сгруппированных, или сжатых, О.).

В простейших случаях базисные О. представляют собой АО, полностью или частично занятые в низших электронных состояниях атома. В этом случае базис О. наз. одноэкспонентным минимальным. Если для описания каждой АО используют две базисные О., базис наз. двухэкспонентным, и т. п. Чаще всего низшие по энергии остовные АО описываются одной базисной О., а валентные – несколькими (валентно-расщепленные базисы О.). В *неэмпирических методах* квантовой химии используются разл. типы базисов О., за к-рыми формально сохраняется название АО.

Представление об О. широко используется в химии для описания образования хим. связи и перераспределения электронной плотности при изменении строения молекул. Изменения остовных МО и соответствующих орбитальных энергий используют для интерпретации рентгеноэлектронных и фотоэлектронных спектров молекул. Высшие занятые и низшие виртуальные (незанятые) МО наиб. сильно меняются при к.-л. воздействиях на молекулу. Это позволяет использовать такие граничные МО для предсказания направления хим. р-ции. Напр., электрофильная атака наиб. вероятна в положение, отвечающее максимуму плотности низшей виртуальной МО, а нуклеофильная атака – в положение, отвечающее максимуму плотности высшей занятой МО (см. *Граничных орбиталей теория*). Св-ва граничных О. связаны с индексами *реакционной способности*.

Обычно при хим. р-ции сохраняются нек-рые элементы симметрии взаимодействующих молекул; при этом сохраняется и тип симметрии МО. Это позволяет судить о том, изменяется или не изменяется электронная конфигурация многоэлектронной системы при переходе от реагентов к продуктам. Поскольку изменение электронной конфигурации приводит к появлению заметных потенц. барьеров на пути р-ции, классификация МО по их симметрии позволяет предсказать возможность протекания р-ции в заданных условиях активации (см. *Вудворда – Хоффмана правила*).

Лит. см. при ст. *Квантовая химия.* *В. И. Пупышев.*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, наука, изучающая соединения углерода с др. элементами (органические соединения), а также законы их превращений. Назв. «О. х.» возникло на ранней стадии развития науки, когда предмет изучения ограничивался соед. углерода растит. и животного происхождения. Не все соед. углерода классифицируются как органические. Напр., CO_2, HCN, CS_2 традиционно относят к неорганическим. Условно можно считать, что прототипом орг. соед. является метан CH_4.

К настоящему времени число известных орг. соед. превышает 10 млн. и увеличивается каждый год на 250–300 тыс. Многообразие орг. соед. определяется уникальной способностью атомов углерода соединяться друг с другом простыми и кратными связями, образовывать соед. с практически неогранич. числом атомов, связанных в цепи, циклы, бициклы, трициклы, полициклы, каркасы и др., образовывать прочные связи почти со всеми элементами периодич. системы, а также явлением *изомерии* – существованием разных по св-вам в-в, обладающих одним и тем же составом и мол. массой.

Многообразие и громадное число орг. соед. определяет значение О. х. как крупнейшего раздела совр. химии. Окружающий нас мир построен гл. обр. из орг. соед.; пища, топливо, одежда, лекарства, краски, моющие ср-ва, ВВ, материалы, без к-рых невозможно создание транспорта, книгопечатания, проникновение в космос и проч., – все это состоит из орг. соединений. Важнейшую роль орг. соед. играют в процессах жизнедеятельности. На стыке О. х. с неорг. химией и биохимией возникли химия металлоорг. соед. и биоорг. химия соотв., широко использующие методы и представления О. х. Отдельный раздел О. х. составляет химия высокомол. соед.: по величине молекул орг. в-ва делятся на низкомолекулярные (с мол. массой от неск. десятков до неск. сотен, редко до тысячи) и высокомолекулярные (макромолекулярные; с мол. массой порядка 10^4–10^6 и более).

Осн. методом О. х. является синтез. Развитие методов синтеза в первую очередь способствовало установлению строения самых сложных соединений. Идеальным завершением процесса определения структуры молекул орг. соед. является полный синтез (тотальный синтез), т.е. получение с помощью совершенно однозначных хим. методов соединения, структура к-рого была предложена на основании изучения др. методами. Орг. синтез – очень тонкое искусство, и химику, приступающему к синтезу, необходимо совершенное сочетание теоретич. и практич. знаний с интуитивным подбором ср-в, наиб. подходящих для построения самых сложных молекул (см. также *Органический синтез*).

О. х. изучает не только соед., получаемые из растит. и животных организмов (т. наз. прир. в-ва), но в осн. соед., созданные искусственно с помощью лаб. или пром. орг. синтеза. Более того, объектами изучения компьютерной О. х. являются соед., не только не существующие в живых организмах, но к-рые, по-видимому, нельзя получить искусственно (напр., гипотетич. аналог метана, имеющий не прир. тетраэдрич. строение, а форму плоского квадрата, в центре к-рого лежит атом С, а в вершинах – атомы Н).

Орг. синтез связывает О. х. с хим. пром-стью, как малотоннажной (*тонкий органический синтез*; произ-во лекарств, витаминов, жидких кристаллов, ферментов, феромонов и др.), так и крупнотоннажной (*основной органический синтез*; произ-во искусств. волокна, пластмасс; переработка нефти и газа и др.).

Строение орг. соед. устанавливают с помощью методов анализа орг. соед., включающих помимо элементного анализа такие физ. методы, как ЯМР, масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, рентгеновский структурный анализ, электронография и др.; развиваются также методы выделения, очистки и разделения орг. в-в, напр. разл. виды хроматографии.

Классификация органических соединений. Основу орг. соед. составляет незамкнутая (открытая) или замкнутая цепь углеродных атомов; одно или неск. звеньев цепи м. б. заменено на атомы, отличные от углерода, – т. наз. гетероатомы, чаще всего О, N, S. По структуре орг. соед. подразделяют на *алифатические соединения* – углеводороды и их производные, имеющие открытую углеродную цепь; карбоциклич. соед. с замкнутой углеродной цепью (см. *Алициклические соединения*, *Ароматические соединения*); *гетероциклические соединения*. Углеводороды и их производные, не содержащие кратных связей, относятся к насыщ. соед., с кратными связями – к ненасыщенным.

От каждого углеводорода путем замены атомов Н на разл. функц. группы м. б. образован т. наз. генетич. ряд,

напр. этан – этилхлорид – этанол – ацетальдегид – уксусная к-та. В зависимости от типа функц. группы орг. соед. разделяются на классы: углеводороды RH (функц. группа отсутствует), их галогензамещенные RHal, спирты ROH, альдегиды RCHO, кетоны R_2CO, карбоновые к-ты RCOOH, первичные, вторичные и третичные амины RNH_2, R_2NH и R_3N, нитросоед. RNO_2; тиолы (меркаптаны) RSH, сульфиды R_2S и др. К функц. группам относят также кратные углерод-углеродные связи. Группы орг. соед. однотипной структуры с одинаковыми функц. группами, отличающимися друг от друга по кол-ву групп CH_2 в углеродной цепи, составляют *гомологический ряд*.

Соед., в молекулах к-рых кроме атомов С и Н и атомов-органогенов (Hal, O, N, S) содержатся атомы др. элементов, образующих связи с углеродом, относятся к *элементоорганическим соединениям* (см., напр., *Металлоорганические соединения, Мышьякорганические соединения, Фосфорорганические соединения*). О правилах наименования орг. соед. см. в ст. *Номенклатура химическая*.

Историческая справка. Истоки О. х. восходят к глубокой древности (уже тогда знали о спиртовом и уксуснокислом броженин, крашении индиго и ализарином). Однако в средние века (период алхимии) были известны лишь немногие индивидуальные орг. в-ва. Все исследования этого периода сводились гл. обр. к операциям, при помощи к-рых, как тогда думали, одни простые в-ва можно превратить в другие. Начиная с 16 в. (период ятрохимии) исследования были направлены в осн. на выделение и использование разл. лек. в-в: был выделен из растений ряд эфирных масел, приготовлен диэтиловый эфир, сухой перегонкой древесины получены древесный (метиловый) спирт и уксусная к-та, из винного камня – винная к-та, перегонкой свинцового сахара – уксусная к-та, перегонкой янтаря – янтарная. Большая роль в становлении О. х. принадлежат А. Лавуазье, к-рый разработал основные количеств. методы определения состава хим. соединений.

Слияние химии соединений растит. и животного происхождения в единую хим. науку О. х. осуществил Й. Берцелиус, к-рый ввел сам термин и понятие орг. в-ва, образование последнего, по Берцелиусу, возможно только в живом организме при наличии «жизненной силы». Это заблуждение опровергли Ф. Вёлер (1828), к-рый получил мочевину (орг. в-во) из цианата аммония (неорг. в-во), А. Кольбс, синтезировавший уксусную к-ту, М. Бертло, получивший метан из H_2S и CS_2, А. М. Бутлеров, синтезировавший сахаристые в-ва из формалина. В первой пол. 19 в. был накоплен обширный опытный материал и сделаны первые обобщения, определившие бурное развитие О. х.: развиты методы анализа орг. соед. (Берцелиус, Ю. Либих, Ж. Дюма, М. Шеврёль), создана теория радикалов (Вёлер, Ж. Гей-Люссак, Либих, Дюма) как групп атомов, переходящих неизменными из исходной молекулы в конечную в процессе р-ции; теория типов (Ш. Жерар, 1853), в к-рой орг. соед. конструировались из неорг. в-в – «типов» (тип водорода, воды, хлористого водорода, аммиака) замещением в них атомов на орг. фрагменты; введено понятие изомерии (Берцелиус).

Исследования Э. Франклендом (1852) металлоорг. соед. позволили установить четырехвалентность углерода, заложить основы теории валентности (Ф. Кекуле, 1858) и постулировать существование углерод-углеродных простых и двойных связей. Революц. вклад внес А. Купер (1858), к-рый ввел понятие валентного штриха. С тех пор и по настоящее время химики используют язык т. наз. конституционных (структурных) ф-л молекул орг. соед., в к-рых связи между отдельными атомами обозначаются с помощью одного (**простая**, или одинарная, связь), двух (двойная) или трех (**тройная**) валентных штрихов.

Одновременно продолжается интенсивное развитие синтеза. Создаются первые пром. произ-ва орг. соед. (А. Гофман, У. Перкин-старший – синтетич. красители: мовсин, фуксин, цианиновые и азокрасители). Усовершенствование открытого Н. Н. **Зининым** (1842) способа синтеза анилина послужило основой создания анилинокрасочной пром-сти. В лаборатории А. Байера синтезированы прир. красители – индиго, ализарин, индигоидные, ксантеновые, антрахиноновые.

Идея неразрывной связи хим. и физ. св-в молекулы с ее строением, идея единственности этого строения впервые была высказана Бутлеровым (1861), к-рый создал классич. теорию хим. строения (атомы в молекулах соединяются согласно их валентностям, хим. и физ. св-ва соед. определяются природой и числом входящих в их состав атомов, а также типом связей и взаимным влиянием непосредственно несвязанных атомов). Теория хим. строения определила дальнейшее бурное развитие О. х.: в 1865 Кекуле предложил ф-лу бензола, позднее высказал идею об осцилляции связей; В. В. Марковников и А. М. Зайцев сформулировали ряд правил, впервые связавших направление хим. р-ции с хим. строением вступающего в р-цию в-ва. Эксперим. данные Й. Вислиценуса (1873) об идентичности структурных ф-л (+)-молочной к-ты (из кислого молока) и (±)-молочной к-ты послужили толчком для создания стереохим. теории (Я. Вант-Гофф и Ж. Ле Бель, 1874), в к-рой постулировалось тетраэдрич. строение фрагмента с четырехвалентным атомом углерода, что в случае четырех разл. заместителей предсказывало существование пространственно-зеркальных изомеров; для соед. с двойной связью (тетраэдры соединяются по ребру) – наличие геом. изомерии. На этой основе возникла *стереохимия* – наука о трехмерной ориентации атомов в молекулах и вытекающих отсюда следствиях, касающихся св-в соед. (см. также *Конфигурация стереохимическая, Конформационный анализ, Молекулярная механика, Оптическая активность, Хиральность*).

Работами Байера, К. Лаара, Л. Клайзена, Л. Киорра развиты представления о *таутомерии* – подвижной изомерии. Все эти теоретич. представления способствовали мощному развитию синтетич. химии. К кон. 19 в. были получены все важнейшие представители углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых к-т, галогено- и нитропроизводных, азот- и серосодержащих структур, гетероциклов ароматич. природы. Разработаны методы получения диенов, ацетиленов и алленов (А. Е. Фаворский). Открыты многочисл. р-ции конденсации (Ш. Вюрц, А. П. Бородин, У. Перкин, Клайзен, А. Михаэль, Ш. Фридель, Дж. Крафтс, Э. Кнёвенагель и др.). Исключит. успехи были достигнуты Э. Г. Фишером в изучении углеводов, белков и пуринов, в использовании ферментов в орг. синтезе (1894), им же был осуществлен синтез полипептидов. Основой пром-сти душистых в-в становятся работы О. Валлаха по химии терпенов. Выдающимися даже для нашего времени являются пионерские работы Р. Вильштеттера [установление структуры кокаина (1897) и хлорофилла (1907–11)]. Фундам. вклад в развитие орг. синтеза был внесен В. Гриньяром (1900–20) и Н. Д. Зелинским (1910) – создание исключительно плодотворного метода синтеза магнийорг. соед. и открытие каталитич. превращений углеводородов; последнее сыграло выдающуюся роль в развитии химии нефти. Химия своб. радикалов началась с работ М. Гомберга (1900), открывшим трифенилметильный радикал, и была продолжена работами А. Е. Чичибабина, Г. Виланда и Ш. Гольдшмидта.

Разработка Ф. Преглем в нач. 20 в. методов микроанализа орг. в-в способствовала дальнейшему быстрому развитию химии прир. соед., что ознаменовалось работами Вилаида (1910) по установлению природы желчных к-т, А. Виндауса (1913–15) – природы холестерина, работами Г. Фишера (1927–29) по синтезу таких ключевых соед., как порфирин, билирубин и гемин, У. Хоуорса (Хеуорс) – по установлению структуры углеводов, синтезу витамина С, П. Каррера, Р. Куна (1911–39) – по получению каротиноидов и витаминов B_2, B_6, Е и К; химия алкалоидов, половых гормонов, терпенов была создана работами А. Бутенандта (1929–61), Л. Ружички (1920–24), А. П. Орехова и Р. Робинсона.

К сер. 20 в. орг. синтез претерпевает бурное развитие. Это определялось открытием таких основополагающих процессов, как получение олефинов с использованием илидов

(Г. Виттиг, 1954), диеновый синтез (О. Дильс, К. Альдер, 1928), гидроборирование непредельных соед. (Г. Браун, 1959), синтез нуклеотидов и синтез гена (А. Тодд, Х. Корана). Не менее значительны успехи в химии металлоорг. соед. (А. Н. Несмеянов, Г. А. Разуваев). В 1951 был осуществлен синтез ферроцена, установление «сэндвичевой» структуры к-рого Р. Вудвордом и Дж. Уилкинсоном положило начало химии металлоценовых соед. и вообще химии орг. соед. переходных металлов. В 1955 Э. О. Фишер синтезировал дибензолхром и разработал метод синтеза ареновых производных переходных металлов.

В 20–30-е гг. А. Е. Арбузов создает основы химии фосфорорг. соед., что впоследствии привело к открытию новых типов физиологически активных соед., комплексонов и др.

В 60-е гг. Г. Шилл осуществил синтез таких «неклассических» соед., как катенаны и ротаксаны. В 60–80-е гг. Ч. Педерсен, Д. Крам и Ж. М. Лен разрабатывают химию краун-эфиров, криптандов и др. родств. структур, способных образовывать прочные мол. комплексы, и тем самым подходят к важнейшей проблеме «мол. узнавания».

Строение органических соединений. Для орг. соед. характерны неполярные ковалентные связи С—С и полярные ковалентные связи С—О, С—N, С—Hal, С—металл и т.д. Образование ковалентных связей было объяснено на основании развитых Г. Льюисом и В. Косселем (1916) предположений о важной роли электронных образований – октетов и дублетов. Молекула устойчива, если валентная оболочка таких элементов, как С, N, O, Hal, содержит 8 электронов (правило октета), а валентная оболочка водорода – 2 электрона. Хим. связь образуется обобществленной парой электронов разл. атомов (простая связь). Двойные и тройные связи образуются соотв. двумя и тремя такими парами. Электроотрицат. атомы (F, O, N) используют для связи с углеродом не все свои валентные электроны; «неиспользованные» электроны образуют неподеленные (свободные) электронные пары. Полярность и поляризуемость ковалентных связей в орг. соед. в электронной теории Льюиса – Косселя объясняется смещением электронных пар от менее электроотрицательного к более электроотрицат. атому, что находит выражение в *индуктивном эффекте* и *мезомерном эффекте*.

Признание ключевой роли электронных пар сыграло важную роль в классификации орг. соед., к-рые в случае реагентов с четным числом валентных электронов были разделены на нуклеофильные и электрофильные, а р-ции частиц с нечетным числом валентных электронов назвали радикальными.

Классич. теория хим. строения и первонач. электронные представления оказались не в состоянии удовлетворительно описать на языке структурных ф-л строение мн. соед., напр. ароматических. Совр. теория связи в орг. соед. основана гл. обр. на понятии орбиталей и использует *молекулярных орбиталей методы*. Интенсивно развиваются квантовохим. методы, объективность к-рых определяется тем, что в их основе лежит аппарат квантовой механики, единственно пригодный для изучения явлений микромира. Методы мол. орбиталей в О. х. развивались от простого метода Хюккеля к *валентных связей методу*, *ЛКАО-приближению* и др. Широко используются представления о *гибридизации атомных орбиталей*. Этап проникновения орбитальных концепций в О. х. открыла *резонанса теория* Л. Полинга (1931–33) и далее работы К. Фукуи, Вудворда и Р. Хофмана о роли граничных орбиталей в определении направления хим. р-ции. Теория резонанса до сих пор широко используется в О. х. как метод описания строения одной молекулы набором канонич. структур с одинаковым положением ядер, но с разным распределением электронов.

Общая характеристика реакций органических соединений. Р-ции орг. соед. имеют нек-рые специфич. особенности. В р-циях неорг. соед. обычно участвуют ионы; эти р-ции протекают очень быстро, иногда мгновенно при нормальной т-ре. В р-циях орг. соед. обычно участвуют молекулы; при этом одни ковалентные связи разрываются, а другие образуются. Такие р-ции протекают медленнее ионных (напр., десятки часов), и для их ускорения часто требуется повысить т-ру или добавить катализатор. Наиб. часто используют в качестве катализаторов к-ты и основания. Обычно протекает не одна, а неск. р-ций, так что выход нужного продукта очень часто составляет менее 50%. В связи с этим в О. х. употребляют не хим. ур-ния, а схемы р-ций без указания стехиометрич. соотношений.

Р-ции орг. соед. могут протекать очень сложным образом и вовсе не обязательно соответствовать простейшей относит. записи. Как правило, простая стехиометрич. р-ция на самом деле происходит в неск. последоват. стадий. В качестве промежут. соед. (интермедиатов) в многостадийных процессах могут возникать карбкатионы R^+, карбанионы R^-, своб. радикалы $R^\cdot$, карбены: CX_2, катион-радикалы (напр., $ArH^{+\cdot}$), анион-радикалы (напр., $ArNO_2^{-\cdot}$) и др. нестабильные частицы, живущие доли секунды. Подробное описание всех изменений, к-рые происходят на мол. уровне в процессе превращ. реагентов в продукты, наз. механизмом р-ции.

Исследование влияния строения орг. соед. на механизм их р-ций изучает физическая О. х., основы к-рой заложили К. Ингольд, Робинсон и Л. Гаммет (1930-е гг.).

Р-ции орг. соед. м. б. классифицированы в зависимости от способа разрыва и образования связей, метода возбуждения р-ции, ее молекулярности и др. (см. *Реакции химические*).

Взаимод. между реагирующими молекулами с использованием представлений о мол. орбиталях описывается примерно так же, как взаимод. между атомами при образовании молекул. Широкое распространение для этой цели получил метод возмущений мол. орбиталей, на основе к-рого можно предсказать направление (региохимию) и стереохим. результат р-ции, а также саму возможность ее осуществления в данных условиях. Использование *граничных орбиталей теории* (К. Фукуи, 1952) послужило мощным стимулом к сближению экспериментальной О. х. с квантовой химией. Подлинным триумфом применения метода мол. орбиталей в О. х. явилось опубликование в 1965 правил Вудворда – Хофмана, на основе к-рых можно легко предсказать направление перициклич. р-ций и условия их проведения, необходимые для получения желаемого стереохим. результата (см. *Вудворда – Хофмана правила*, *Перициклические реакции*).

Развитие О. х. в настоящее время достигло уровня, позволяющего начать решение такой основополагающей проблемы О. х., как проблема количеств. соотношения структуры в-ва и его св-ва, в качестве к-рого может выступать любое физ. св-во (напр., т-ра плавления), биол. активность любого строго заданного типа (напр., пестицидная) и др. Решение задач такого типа осуществляется с использованием мат. методов.

Возникновение органических соединений. Большинство орг. соед. в природе образуется в процессе фотосинтеза из диоксида углерода и воды под действием солнечного излучения, поглощаемого хлорофиллом в зеленых растениях. Однако орг. соед. должны были существовать на земле и до возникновения жизни, к-рая не могла появиться без них. Первичная земная атмосфера около 2 млрд. лет назад имела восстановит. св-ва, т. к. в ней не было кислорода, а содержались прежде всего водород и вода, а также CO, азот, аммиак и метан.

В условиях сильного радиоактивного излучения земных минералов и интенсивных атм. разрядов в атмосфере протекал абиотич. синтез аминокислот по схеме:

$$CH_4 + H_2O + NH_3 \rightarrow \text{Аминокислоты}$$

Возможность такой р-ции в настоящее время доказана лаб. опытами. Аминокислоты (из к-рых состоят белки) накапливались в океане вместе с др. в-вами и постепенно превращались во все более сложные орг. в-ва, пока, наконец, не появилась возможность создания живой клетки.

Лит.: Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, 6 изд., т. 1–2, М., 1954–58; Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., 2 изд., Л., 1962; Ингольд К., Теоретические основы органической химии, 2 изд., пер. с англ., М., 1973; Быков Г. В., История органической химии. Структурная

теория, физическая органическая химия, расчетные методы, М., 1976; Дьюар М., Догерти Р., Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии, пер. с англ., М., 1977; Быков Г. В., История органической химии. Открытие важнейших органических соединений, М., 1978; Общая органическая химия, под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса, пер. с англ., т. 1–12, М., 1981–88; Терней А., Современная органическая химия, пер. с англ., т. 1–2, М., 1981; Марч Д., Органическая химия. Реакции, механизмы и структура, пер. с англ., т. 1–4, М., 1987–88; Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4 Aufl., bearb. von B. Prager [u.a.], Bd 1–31, B., 1918–40 (с 1928 г. изд. доп. пт.); Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 1–20, Stuttg., 1952–88.

Н. С. Зефиров.

ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ УДОБРЕ́НИЯ, содержат питательные для растений хим. макро- и микроэлементы преим. в виде орг. соед. растит. или животного происхождения.

Навоз – смесь жидких и твердых выделений с.-х. животных с подстилкой (соломенной или торфяной) либо без нее (полужидкий, жидкий, навозные стоки). Средний хим. состав (%): подстилочного – 0,5 N, 0,25 P_2O_5, 0,6 K_2O; бесподстилочного (напр., полужидкого) – 0,45 N, 0,25 P_2O_5, 0,37 K_2O. Фосфор и калий в навозе легко доступны растениям; азот в первый год использования усваивается только на 20–30%, остальное кол-во действует в течение 2–3 лет. Твердую часть жидкой фракции бесподстилочного навоза применяют для получения компостов (напр., с фосфоритной мукой).

Птичий помет – конц. удобрение. Средний хим. состав (%): по 0,5–1,8 N и P_2O_5, 0,6–1,0 K_2O. Во избежание потерь азота хранят в смеси с торфом.

Торф – остатки болотных растений и продукты их неполного разложения. Содержание питат. элементов особенно велико в т. наз. низинном торфе (%): 1,6–2,6 N, 0,05–0,4 P_2O_5, 0,15–0,20 K_2O. В с. х-ве торф используют для приготовления компостов и органо-минер. удобрений.

Зеленые удобрения (сидераты) – зеленая масса преим. бобовых растений, запахиваемая в почву. Хим. состав (%, люпин): 0,45, 0,12 P_2O_5, 0,17 K_2O. Солома содержит (%): 35–45 клетчатки и др. сложных углеводов, 2–6 белка, 1–2 жира. Измельченную солому используют в сочетании с увеличенной в первый год внесения дозой азотного удобрения.

Осадки сточных вод, пром. и бытовые отходы после необходимой обработки (напр., осушки или брикетирования) и обеззараживания используют в качестве удобрений для непосредств. внесения или в виде компостов. Хим. состав (%): осадков – не менее 40 орг. соед., 1,6 N, 0,6 P_2O_5, 0,2 K_2O; отходов – 0,7–9,2, 0,2–18 P_2O_5, 0,4–1,0 K_2O (напр., мясных и маслобойно-жировых произ-в, шелуха семян, выжимки из фруктов) или 0,3–0,5N, 0,3–0,5 P_2O_5, 0,4–2,7 K_2O (городской мусор).

Компосты – темные сыпучие массы; разложившиеся под действием жизнедеятельности микроорганизмов смеси на основе птичьего помета, торфа, осадков сточных вод, пром. и бытовых отходов с добавками минер. удобрений. Наиб. применение нашли торфонавозные и торфопометные компосты; их средний состав (%): 2,3 N, 0,79 P_2O_5, 1,14 K_2O.

Разновидность О. у. – органо-минер. удобрения. Они состоят из орг. в-в и связанных с ними (адсорбционно или химически) минер. соед.; получают обработкой *гуминовых кислот* либо содержащих их материалов (торф, бурый уголь, сланцы, перегной) аммиаком, аммиачными р-рами фосфатов, фосфорной к-той, калийными солями. Наиб. распространение получили торфоаммиачные и торфоминерально-аммиачные удобрения. К естеств. органо-минер. удобрениям относят сапропель (ил) – донные отложения пресноводных водоемов, образующиеся из остатков растений и животных и примесей, приносимых водой и ветром. Средний хим. состав (%): 0,6–3,4 N, 0,15–0,19 P_2O_5. Из-за трудностей транспортирования сапропель целесообразно использовать непосредственно или в виде компостов в радиусе до 3 км от места добычи.

О. у. комплексно влияют на плодородие почвы (повышают содержание гумуса и питат. элементов, улучшают водный и воздушный режимы, активизируют жизнедеятельность полезной микрофлоры), увеличивают урожайность с.-х. культур (особенно картофеля, кормовых корнеплодов, кукурузы, овощных и технических, озимых зерновых; наиб. эффект достигается на дерново-подзолистых и серых лесных почвах) и улучшают качество продукции. Дозы О. у. – обычно 20–80 т/га. Мировое потребление О. у. во 2-й пол. 20 в. составляет 3–4 млрд. т/год, в т. ч. в СССР 961 млн. т (1985).

Лит.: Лукьяненков И. И., Приготовление и использование органических удобрений, М., 1982; Артюшин А. М., Державин Л. М., Краткий справочник по удобрениям, 2 изд., М., 1984, с. 95–126; Васильев В. А., Филиппова Н. В., Справочник по органическим удобрениям, 2 изд., М., 1988; Сельскохозяйственный энциклопедический словарь, М., 1989.

Ф. В. Янишевский.

ОРГАНИ́ЧЕСКИЙ АНА́ЛИЗ, см. *Органических веществ анализ.*

ОРГАНИ́ЧЕСКИЙ СИ́НТЕЗ, раздел орг. химии, в к-ром рассматриваются пути и методы искусств. создания орг. соед. в лаб. и пром. масштабах. Широко применим в лаб. условиях (гл. обр. для исследоват. целей) и в пром-сти (см. *Основной органический синтез. Тонкий органический синтез*).

Успешное развитие О. е. началось после разработки теории хим. строения (см. *Органическая химия*) и накопления сведений о хим. св-вах орг. соед. (2-я пол. 19 в.). С этого времени О. с. как осн. источник новых орг. соед. играет фундам. роль в становлении орг. химии как науки и в ее дальнейшем развитии, обеспечивая постоянно расширяющийся круг изучаемых объектов. Развитие О. с. в 20 в., особенно в последние десятилетия, характеризуется все возрастающим вниманием к синтезу прир. соед. и их аналогов, значит. укреплением методич. базы (созданием надежных синтетич. методов), началом создания самостоят. теории О. с. Осуществление синтеза сложнейших прир. соед. (напр., хлорофилла, витамина B_{12}, биополимеров), создание материалов с необычными св-вами (напр., т. наз. *металлов органических*) показывает, что для современного О. с. практически не существует неразрешимых задач.

В статье рассмотрены вопросы, касающиеся планирования О. с., т. е. выбора оптим. пути получения соед. с заранее заданной структурой. Конкретные методы синтеза – образование новой связи C—C, введение функц. групп и др. изложены в статьях, посвященных р-циям (напр., *алкилирование, Арбузова реакция, диеновый синтез, нитрование*).

Обычно синтез целевого соед. осуществляют из относительно простых и доступных (т. е. выпускаемых пром-стью) исходных в-в. Как правило, при синтезе сложных в-в путь от исходных соед. к целевому разбивается на ряд этапов (стадий), на каждом из к-рых происходит образование одной – двух связей (фрагментов) будущей молекулы или подготовка к образованию таких связей.

Осуществление О. с. сопряжено с решением двух осн. вопросов: 1) разработка общего плана синтеза, т. е. выбор оптим. исходных соед. и последовательности стадий, ведущих кратчайшим путем к целевому продукту (стратегия синтеза); 2) выбор (или разработка новых) синтетич. методов, обеспечивающих возможность построения необходимой связи в определенном месте собираемой молекулы (тактика синтеза).

Основу тактики О. с. составляют различные синтетич. методы, каждый из к-рых представляет собой стандартную совокупность одной или неск. р-ций и приемов выделения продуктов, к-рые обеспечивают возможность построения или разрыва определенного типа связи (или связей), необходимой для синтеза целевого соединения. Важные характеристики эффективного синтетич. метода – общность (слабая зависимость результата от конкретных особенностей структуры исходных соед.), селективность (участие в осн. р-циях метода лишь определенных функц. групп) и высокие выходы продуктов. Типичным примером эффективного синтетич. метода может служить синтез олефинов по Виттигу (р-ции 1–3) из алкилгалогенидов и карбонильных соед.:

$$RR'CHHal + PPh_3 \rightarrow [RR'CH\overset{+}{P}Ph_3]\,Hal^- \qquad (1)$$

$$[RR'CH\overset{+}{P}Ph_3]\,Hal^- \xrightarrow{B} RR'\overset{-}{C}-\overset{+}{P}Ph_3 \qquad (2)$$

(B – основание)

$$RR'\bar{C}—\overset{+}{P}Ph_3 + R''C(O)R''' \rightarrow RR'C{=}CR''R''' + PPh_3 \quad (3)$$

Осн. методы О. с. можно разбить на три группы: 1) конструктивные, ведущие к образованию новых связей С—С, назначение к-рых – построение скелета будущей молекулы (напр., р-ция Гриньяра, р-ция Фриделя–Крафтса, циклоприсоединение); 2) деструктивные, ведущие к разрыву определенных связей С—С с целью удаления той или иной группировки из молекулы после того, как ее роль в синтезе сыграна (напр., декарбоксилирование, периодатное окисление диолов); 3) методы трансформации функц. групп. Последнее важно для введения в молекулы исходных или промежут. соед. функц. групп и их защиты (см. *Защитные группы*), требующихся для осуществления очередной конструктивной р-ции, а на заключит. стадиях синтеза – для введения необходимых функц. групп в целевое соединение.

Методы трансформации функц. групп (напр., превращ. спиртов в алкилгалогениды, простые и сложные эфиры, карбонильные соед. и обратные им превращения) хорошо разработаны. Это позволяет говорить о синтетич. эквивалентности функц. групп и целых фрагментов молекул, если они легко взаимопревращаемы. Напр., при синтезе замещенных бензиловых спиртов (4 и 5) и алкиларилов (4 и 6) введение в молекулу арена ацильного остатки (4) в синтетич. плане эквивалентно введению α-гидроксиалкильного или алкильного остатка, поскольку карбонильная группа в промежут. кетоне легко м. б. восстановлена до спиртовой (5) или до CH_2-звена (6):

$$ArH + RC(O)Hal \rightarrow ArC(O)R + HHal \quad (4)$$

$$ArC(O)R \xrightarrow{[H]} ArCH(OH)R \quad (5)$$

$$ArC(O)R \xrightarrow{[H]} ArCH_2R \quad (6)$$

Принцип синтетич. эквивалентности позволяет использовать практически весь арсенал существующих р-ций для сборки целевой структуры почти независимо от конкретного распределения (или отсутствия) в ней функц. групп; напр., наращивание углеродной цепи путем алкилирования монозамещенных ацетиленидов можно рассматривать как метод синтеза *цис*-олефинов, легко получаемых из дизамещенных ацетиленов путем частичного гидрирования.

Рассмотрение вопросов синтетич. эквивалентности привело к введению в О. с. понятия «синтон», под к-рым подразумевают реальные или нереальные (виртуальные) частицы, присоединение к-рых к субстрату соответствует введению в него определенной (обычно достаточно крупной и распространенной в орг. соед.) группы. Синтон – понятие абстрактное, описывающее в символич. виде результат к.-л. синтетич. операции. Ему должен соответствовать тот или иной реагент (реагенты), участвующий в реальной р-ции. Так, напр., записанной на синтонном языке р-ции (7), ведущей к карбоновым к-там, соответствуют реальные р-ции (8 и 9), в к-рых синтетич. эквивалентом синтона ^-COOH выступает CN^- (записывается $^-COOH \Leftrightarrow {}^-CN$), синтона R^+ – алкилгалогенид или алкилсульфонат ($R^+ \Leftrightarrow RX$):

$$R^+ + {}^-COOH \rightarrow RCOOH \quad (7)$$

$$RX + {}^-CN \rightarrow RCN \quad (X = Hal, R'SO_3 \text{ и др.}) \quad (8)$$

$$RCN + H_2O \rightarrow RCOOH \quad (9)$$

Представление о синтонах широко используют для решения тактич. и стратегич. задач в *ретросинтетическом анализе*. При этом целесообразно осуществлять разборку (на схемах символ ⇒) целевой молекулы таким образом, чтобы она вела к наиб. «распознаваемым» (т. е. хорошо разработанным и употребительным) синтонам. Так, напр., целесообразным путем ретросинтетич. анализа карбоновых к-т может служить разборка (*а*), ведущая к рассмотренным выше синтонам, либо разборка (*б*), ведущая к синтонам I и II:

$$R^+ + {}^-COOH \overset{а}{\Leftarrow} R—COOH \overset{б}{\Rightarrow} \underset{I}{R^-} + \underset{II}{{}^+COOH}$$

$$\underset{III}{R^-} \Leftrightarrow RM\ (M = MgHal, Li); \quad {}^+COOH \Leftrightarrow CO_2$$

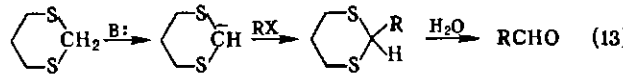
Реагентами, эквивалентными синтонам I и II, могут служить соотв. металлоорг. соед. III и CO_2, а реальными р-циями, отвечающими такой разборке, – р-ции 10 и 11:

$$R—M + CO_2 \rightarrow RCOOM \quad (10)$$

$$RCOOM \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH \quad (11)$$

Использование синтонного подхода в поиске оптим. путей синтеза позволяет в значит. мере формализовать (свести к набору нек-рых руководящих правил) выбор пути О. с., основывавшийся ранее гл. обр. на личном опыте и интуиции исследователя. Синтонный подход позволяет иногда прийти чисто логич. путем к решениям эвристич. характера. Последнее связано гл. обр. с использованием «переполяризованных» синтонов, в к-рых вводимый в молекулу фрагмент характеризуется необычной, парадоксальной, с точки зрения обычных представлений орг. химии, полярностью или структурой. Примером может служить ретросинтетич. анализ альдегидов (12), ведущий к электроф. синтону R^+, синтетич. эквиваленты к-рого традиционны, и «парадоксальному» синтону $^-CH{=}O$. Последний м. б. реализован путем использования его синтетич. эквивалента – метилендитиоацеталя (IV), включение к-рого в последовательность р-ций (13) обеспечивает возможность генерирования карбаниона (V) и получение целевого альдегида:

$$R—CHO \Rightarrow R^+ + \bar{C}H{=}O \quad (12)$$



(13)

IV V

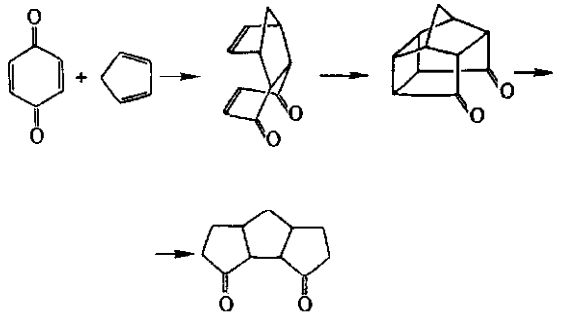
Т. обр., последовательность р-ций (13) эквивалентна первоначальной парадоксальной разборке (12).

Наряду с традиц. синтетич. методами, обеспечивающими сборку одной связи в молекуле, большую роль играют методы, в к-рых р-ция или последовательность р-ций обеспечивает образование неск. связей и одновременно сборку крупного мол. фрагмента, как, напр., в аннелировании по Робинсону (см. *Робинсона – Манниха реакция*). Поскольку методы такого типа позволяют решать не только частные тактич. задачи, но и вопросы целостного построения ключевого элемента структуры конечного продукта, их принято относить к числу стратегических.

При разработке стратегии сложного О. с. используют неск. разл. подходов. В логич. отношении наиб. простой из них состоит в последоват. ретросинтетич. разборке связей, входящих в целевую молекулу таким образом, чтобы в итоге выйти к подходящим исходным соединениям. Каждый шаг такой разборки должен приводить к распознаваемым синтонам, с тем чтобы обратная операция (сборка соответствующей связи в реальном синтезе) была обеспечена эффективным синтетич. методом. Для любой более или менее сложной орг. молекулы можно написать множество ретросинтетич. схем, построенных на таком принципе. Это же справедливо и для большинства промежут. соед., возникающих на каждом шаге ретросинтетич. анализа. В результате строится «древо» решений, выбор оптим. пути в к-ром требует глубокого анализа. Исследование теоретич. основ О. с. направлено, в частности, на создание методов отсечения наим. перспективных вариантов и поиск наиб. плодотворных. В этих исследованиях ключевое место занимает поня-

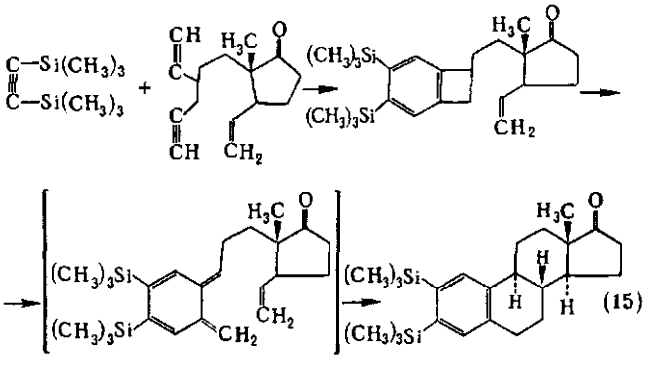
тие стратегич. связи, т.е. такой связи, с разборки к-рой целесообразно начинать ретросинтетич. анализ (для целевых и промежут. соед.). Сформулирован ряд принципов выбора стратегич. связи, формализованных до такой степени, что на их основе появилась возможность создания программ для ЭВМ с целью осуществления ретросинтетич. анализа в т. наз. *компьютерном синтезе*. Однако такой подход имеет ряд недостатков. Один из них состоит в том, что молекула в этом случае рассматривается как сумма ковалентных связей, т.е. без учета специфики, присущей конкретной структуре как целому.

Тщательный же анализ такой специфики (второй путь планирования О. с.) позволяет в ряде случаев находить неожиданные эвристич. решения, обеспечивающие высокую эффективность синтеза. Пример такого решения трехстадийный синтез прир. производных циклопентаноидов (14), осуществленных Г. Мета и А. Редди в 1981:



(14)

Третий принцип планирования состоит в выборе той или иной стратегич. р-ции как ключевой стадии синтеза (напр., построение присущего целевому соед. углеродного скелета) с послед. ретросинтетич. «подгонкой» целевой структуры к продукту этой р-ции. Несмотря на то что такой путь обычно сопряжен с включением в схему синтеза ряда дополнит. стадий (введения, удаления или защиты функц. групп), он нередко обеспечивает высокую эффективность схемы в целом, поскольку позволяет в одну-две стадии решить осн. стратегич. задачу синтеза. Так, в кратчайшем из известных на сегодня синтезе стероидов (его разработали Р. Фанк и К. Фольгардт в 1980) задача создания полициклич. скелета решается с помощью трех стратегич. р-ций, выполняемых в одном реакц. сосуде без выделения промежут. продуктов (схема 15):



(15)

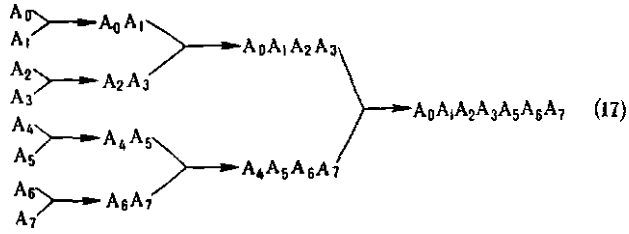
«Болевая точка» многостадийного синтеза - низкий выход целевого продукта. При среднем выходе на стадию Y общий выход на n стадий составляет $Y_n = Y^n$.

Поэтому важно при планировании сложного синтеза минимизировать число стадий и выбирать наиб. эффективные синтетич. методы для его осуществления.

Др. путь повышения общего выхода – использование т. наз. конвергентных схем синтеза. При традиц. подходе сборка сложной молекулы из фрагментов A_i осуществляется путем последоват. усложнения исходного субстрата в соответствии с «линейной» схемой (16):

$$A_0 \xrightarrow{A} A_0A \xrightarrow{A} A_0A_1A_2 \xrightarrow{A} A_0A_1A_2A_3 \longrightarrow \cdots \longrightarrow A_0A\,A_2A_3\cdots A \quad (16)$$

В отличие от такого приема, конвергентные схемы синтеза предполагают параллельную сборку укрупняющихся мол. блоков и заключит. сборку целевой молекулы из двух крупных блоков по схеме типа (17):



(17)

Для такой полностью конвергентной схемы зависимость общего выхода от числа стадий имеет вид $Y_n = Y^{100/n}$, что обусловливает значительно более слабую зависимость Y_n от числа стадий (см. также табл.).

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА (В %) ОТ ЧИСЛА СТАДИЙ
(средний выход одной стадии 80%)

Схема синтеза	Число стадий				
	8	16	32	64	80
Линейная	16.8	2,8	0,08	$6\ 10^{-5}$	$2\ 10^{-6}$
Конвергентная	51,2	41	32,8	26	24,4

Конвергентные схемы имеют также др. преимущества перед линейными: возможность разобщения сходных функц. групп по разным ветвям схемы, в результате чего значительно упрощаются задачи обеспечения селективности р-ций (см. *Региоселективность и региоспецифичность*); возможность одновременной проработки разл. ветвей схемы, а также внесения необходимых изменений в те или иные участки схемы без нарушения общего стратегич. замысла. Осуществимость конвергентного пути синтеза строится на использовании р-ций, обеспечивающих возможность сборки молекул из крупных блоков, что, наряду с синтонным подходом, в значит. мере обусловило успехи О. с. (синтез хлорофилла, витамина B_{12}, полинуклеотидов и др.) и перевод многих чисто препаративных синтезов в промышленные (напр., синтез стероидных гормонов и простагландинов).

Лит.: Чижов О. С., Чижов А. О., Рациональное планирование сложного органического синтеза, М., 1986; Бочков А. Ф., Смит В. А., Органический синтез, М., 1987.

А. Ф. Бочков.

ОРГАНИ́ЧЕСКИХ ВЕЩЕ́СТВ АНА́ЛИЗ (устар.– орг. анализ), качеств. и количеств. определение состава орг. в-в и установление их строения.

При определении качеств. состава орг. в-в используют разнообразные методы, основанные на хим. р-циях, сопровождающихся образованием продуктов с характерными св-вами (цвет, запах, т-ра плавления и др.), и на измерении физ. и физ.-хим. (хроматографич., спектральных и др.) характеристик идентифицируемых соединений.

При количеств. анализе орг. в-в устанавливают кол-во реагента, вступившего в р-цию с определяемыми орг. соед., или измеряют разл. физ. и физ.-хим. характеристики, связанные с кол-вом определяемого соединения.

О. в. а. включает *элементный анализ, изотопный анализ*, структурно-групповой (включая функц. и стереоспецифич.), *молекулярный анализ, фазовый анализ* и *структурный анализ*.

Исторически первыми были разработаны способы элементного анализа орг. в-в (А. Лавуазье, кон. 18 в.), основанные на их окислении и гравиметрич., титриметрич. или газометрич. определении образовавшихся простых соед. отдельных элементов. Первые методы элементного *микрохимического анализа* (микроанализа) разработал Ф. Прегль в нач. 20 в. Со 2-й пол. 20 в. для элементного анализа в-в широко применяют автоматич. анализаторы, основанные на сожжении анализируемой пробы орг. в-ва и газохроматографич. разделении и определении продуктов сожжения. Анализатор снабжают компьютером и автоматич. системой ввода проб.

Изотопный анализ орг. в-в имеет целью определение в них содержания отдельных изотопов, а также определение соотношения одних и тех же орг. соед., содержащих разные изотопы или их сочетания. Для этого чаще всего применяют масс-спектрометрию или многократную газо-жидкостную хроматографию (напр., при разделении обычных и дейтерир. форм метана или бензола). Наиб. эффективна хроматомасс-спектрометрия.

Большинство методов функционального анализа основано на взаимод. отдельных функц. групп орг. соед. с подходящими реагентами. Такие р-ции бывают избирательными или ограниченно избирательными, т. е. характерны соотв. только для одной или неск. функц. групп.

Чаще всего используют р-ции, связанные с образованием или исчезновением к-т, оснований, окислителей, восстановителей, воды, газов, реже – осадков и окрашенных в-в. Образовавшиеся к-ты и основания определяют *кислотно-основным титрованием* в водной или неводной среде. В неводной среде возможно раздельное потенциометрич. титрование к-ты и основания разной силы при совместном присутствии.

В случае окислит.-восстановит. р-ций, скорость к-рых невелика, обычно используют обратное титрование, т. е. оттитровывают избыток реагента. На образовании или поглощении воды в р-циях орг. соед. основано определение мн. функц. групп с помощью *Фишера реактива* (см. также *Аквометрия*).

Методы, основанные на р-циях, к-рые сопровождаются выделением или поглощением газа, используют редко, т. к. измерение объема или давления обычно требует громоздкой аппаратуры.

На образовании осадков основаны гравиметрич. методы определения небольшого числа функц. групп. Малорастворимые соед., используемые в этих случаях, представляют собой, как правило, металлич. соли карбоновых и сульфоновых к-т, соли орг. оснований, комплексные соед. (в т. ч. хелатные).

Образование окрашенных соед. часто достаточно специфично и позволяет избирательно определять функц. группы фотометрич. методами. Получили распространение (особенно в микроанализе) р-ции, приводящие к образованию флуоресцирующих соед., т. к. чувствительность определения функц. группы в этом случае достаточно велика.

Особой разновидностью функцион. анализа считают методы, основанные на предварит. взаимодействии определяемого в-ва с реагентами и определении образовавшегося продукта. Напр., ароматич. углеводороды после нитрования можно определять полярографически, а р-ция между аминогруппой и нафталинсульфохлоридом позволяет определять амины флуориметрически.

Ниже приведены примеры наиб. часто применяемых методов функцион. анализа.

Определение активного водорода в спиртах, аминах, амидах, карбоновых и сульфоновых к-тах, меркаптанах и сульфонамидах основано на их взаимод. с реактивами Гриньяра (обычно с метилмагнийиодидом; см. *Черевитинова метод*) или с $LiAlH_4$ и измерении объема выделившегося метана или водорода соответственно. Активный водород в ацетилене и его гомологах определяют по р-ции с солями Ag(I), Hg(I) или Cu(I) с послед. титриметрич. определением выделившихся к-т.

Соединения с ненасыщ. углерод-углеродными связями чаще всего бромируют, иодируют или гидрируют. В первых двух случаях непрореагировавший Br_2 или I_2 определяют иодометрически, а при гидрировании измеряют объем поглощенного H_2. Число двойных связей можно установить по р-ции присоединения солей ртути с послед. титрованием выделившейся к-ты.

При определении гидроксильных групп чаще всего применяют ацилирование с помощью уксусного, фталевого или пиромеллитового ангидрида, избыток к-рого оттитровывают. Можно использовать хлорангидриды к-т. Гидроксигруппы в фенолах обычно титруют р-рами оснований в неводной среде. Фенолы легко бромируются и сочетаются с солями диазония, поэтому фенолы оттитровывают р-рами Br_2 или солей диазония либо приливают к исследуемому р-ру бромид-броматную смесь, избыток к-рой устанавливают иодометрически (см. также *Фолина реакция*).

Углеводы можно определять окислением периодатом натрия и послед. титрованием избытка окислителя или образующихся к-т. Разработаны многочисл. разновидности этого метода (см., напр., *Малапрада реакция*).

Для определения орг. пероксисоединений (в т. ч. пероксикислот) чаще всего используют их взаимод. с KI и послед. титрование выделившегося I_2 р-ром $Na_2S_2O_3$.

Анализ алкоксисоединений заключается во взаимод. анализируемого в-ва с иодистоводородной к-той с образованием алкилиодидов (см. *Цейзеля метод*). Последние определяют разными методами – гравиметрически (в виде AgI) или титриметрически (иодометрия, кислотно-основное титрование). Аналогично можно определять и сложные эфиры карбоновых к-т. Для идентификации C_1-C_4-алкоксигрупп образующиеся алкилиодиды превращают в четвертичные аммониевые соед., к-рые анализируют методами тонкослойной или бумажной хроматографии.

Определение эпоксигрупп основано на их р-ции с хлористым водородом с образованием хлоргидринов; по завершении р-ции избыток HCl оттитровывают р-ром щелочи.

Для определения карбонильных соед. (альдегидов и кетонов) наиб. часто применяют оксимирование, т. е. их превращение в оксимы при взаимод. с гидрохлоридом гидроксиламина; выделившийся в результате р-ции HCl оттитровывают р-ром щелочи (конечную точку титрования устанавливают с помощью индикатора или потенциометрически). Существует большое число модификаций этого метода. Альдегиды можно определять также по р-ции с бисульфитом Na с послед. кислотно-основным титрованием. Реже используют окисление альдегидов ионами Ag^+, р-цию с гидразинами и образование оснований Шиффа.

Хиноны восстанавливают хлоридом Ti(III) или сульфатом V(II); избыток восстановителя определяют титриметрическн. Хиноны можно определять также иодометрически.

Для определения карбоновых к-т и их солей наиб. часто применяют кислотно-основное титрование в неводных средах.

Для анализа производных карбоновых к-т разработано большое число методов. Ангидриды после их гидролиза до к-т титруют р-рами щелочей. В случае анализа смеси к-ты и ее ангидрида кислотно-основным титрованием определяют сумму обоих в-в, а затем проводят р-цию ангидрида с морфолином или анилином и оттитровывают выделившиеся к-ты. В последнем случае можно также определять избыток основания титрованием р-ром HCl. Аналогично определяют галогенангидриды или их смеси с к-тами. При этом вместо р-ции с аминами часто используют взаимод. галогенангидрида со спиртом с послед. раздельным титрованием своб. карбоновой к-ты и выделившейся галогеноводородной к-ты р-ром щелочи.

Определение сложных эфиров карбоновых к-т основано на их гидролизе р-ром щелочи, избыток к-рой оттитровывают р-ром к-ты. Малые кол-ва сложных эфиров обычно определяют спектрофотометрически в виде Fe(III)-солей гидроксамовых к-т, образующихся при взаимод. сложных эфиров с гидроксиламином.

Для определения азотсодержащих орг. в-в предложено большое число методов. Соед., способные восстанавливаться (нитро-, нитрозо-, азосоединения), определяют титано- или ванадатометрически: добавляют избыток р-ра соли Ti(III) или V(II) и непрореагировавший восстановитель оттитровывают р-ром соли Fe(III).

Широкое применение при определении аминов находит титрование р-рами к-т (обычно $HClO_4$) в неводной среде. Этот метод часто позволяет раздельно определять орг. и неорг. основания в смесях, а также орг. основания разной силы при совместном присутствии. Амины можно определять, как и гидроксипроизводные, по р-ции их ацилирования. Для определения первичных ароматич. аминов часто используют титрование р-ром в кислой среде, сопровождающееся образованием диазосоединения. Аналогичное титрование вторичных аминов приводит к их N-нитрозированию и также применяется в анализе. При микроанализе первичных ароматич. аминов образовавшиеся диазосоединения обычно подвергают сочетанию с соответствующими азосоставляющими и определяют образовавшийся краситель спектрофотометрически. В случае анализа смесей первичных, вторичных и третичных аминов чаще всего применяют титрование р-ром $HClO_4$ в неводной среде исходной смеси (титруются все амины), смеси после ацетилирования уксусным ангидридом (титруются только третичные амины) и смеси после обработки ацетилацетоном или салициловым альдегидом (титруется сумма вторичных и третичных аминов).

Для определения солей арилдиазония р-ром анализируемого в-ва титруют навески азосоставляющей (3-метил-1-фенил-5-пиразолона, *м*-фенилендиамина и др.) или прибавляют к анализируемому р-ру р-р азосоставляющей, избыток к-рой оттитровывают р-ром $NaNO_2$ в кислой среде. В случае анализа диазосоединений возможно также применение газометрич. анализа, основанного на разложении исследуемого соед. с выделением N_2, объем к-рого измеряют. Иногда, как и в случае анализа аминов, диазосоединения определяют по р-ции сочетания с послед. спектрофотометрич. определением образовавшегося красителя.

Гидразины и тиолы обычно оттитровывают иодометрически. В случае тиолов можно использовать также взаимод. их с солями серебра или кислотно-основное титрование. Орг. сульфиды окисляют бромид-броматной смесью, избыток к-рой определяют титриметрически.

Широкое распространение для качеств. и количеств. функцион. анализа получили также избирательные и достаточно чувствительные методы ИК спектроскопии и ЯМР.

Возникновение стереоспецифического анализа орг. в-в во 2-й пол. 20 в. связано с развитием хроматографич. методов. Для разделения энантиомеров чаще всего предварительно проводят р-цию между анализируемыми в-вами и оптически активными реагентами с образованием диастереомеров, к-рые затем разделяют методами газо-жидкостной или высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонках с оптически активными неподвижными фазами.

Молекулярный анализ орг. в-в основан гл. обр. на применении хроматографии и разл. спектральных методов, к-рые позволяют устанавливать строение орг. соединений.

Фазовый анализ, позволяющий качественно и количественно анализировать кристаллич. формы орг. соед., проводят с помощью *рентгенографии* и *электронографии*. *Рентгеновский структурный анализ* позволяет устанавливать с высокой точностью структурную ф-лу орг. в-ва, определить длины связей между атомами и углы между связями.

Перечисленные выше методы анализа основаны на прямом определении анализируемых в-в или полученных из них производных. В О. в. а. часто применяют также косвенные методы. Так, напр., карбоновые к-ты можно выделить из анализируемой смеси в виде труднорастворимых серебряных или др. солей и затем методом атомно-абсорбц. спектроскопии или рентгено-флуоресцентного анализа определить кол-во соответствующего металла; по результатам такого анализа можно рассчитать содержание карбоновой к-ты. В жидкостной хроматографии эффективно использование косвенного детектирования разделяемых в-в, при к-ром к подвижной фазе прибавляют активный компонент, образующий с продуктами разделения или с хроматографируемыми в-вами легко детектируемые соединения.

Приемы анализа и используемая аппаратура зависят от конкретной задачи О. в. а.: определение основного в-ва смеси, орг. или неорг. примеси в орг. в-вах, орг. примеси в неорг. в-ве или анализ сложной многокомпонентной смеси в-в.

Методы О. в. а. широко используют при разработке технологии пром. произ-ва орг. продуктов и в процессе самого произ-ва для разработки методик анализа сырья, вспомогат. в-в, промежут. продуктов на разных стадиях произ-ва, для контроля производств. процесса, готовой продукции, сточных вод и газовых выбросов, для идентификации примесей в промежуточных и конечных продуктах, а также для разработки аналит. методик, обеспечивающих проведение необходимых кинетич. исследований. Во всех случаях необходимо выбирать оптим. варианты методов анализа и их сочетания в соответствии с требованиями к экспрессности, воспроизводимости, точности и т. п.

При разработке аналит. части нормативно-техн. документации на сырье, вспомогат. материалы и готовую продукцию прежде всего устанавливают минимально необходимое и достаточное число аналит. показателей. К таким показателям относят т-ру плавления, р-римость, содержание осн. в-ва в продукте, к-рое определяют прямым методом (обычно титриметрически с применением потенциометрии) или косвенно, вычитая из массы всего продукта массу примесей, определяемых хроматографич. (чаще всего), электрохим. или спектрофотометрич. методами. При использовании функцион. анализа для определения осн. в-ва обычно выбирают методику, предусматривающую определение этого в-ва по функц. группе, образовавшейся на последней стадии его получения. При необходимости, когда анализируемое в-во получают многостадийным синтезом, его определяют по разным функц. группам. Аналит. методы, выбираемые для анализа сырья и готовой продукции, обязательно должны обладать гл. обр. хорошей воспроизводимостью и точностью.

Методы анализа, применяемые в контроле произ-ва, должны быть экспрессными и непрерывными (напр., редоксметрия, pH-метрия, спектрофотометрия). В основе методик контроля процессов произ-ва орг. в-в часто лежит определение исчезающей функц. группы, т. е. группы, подвергающейся превращению на данной стадии произ-ва, что позволяет точно фиксировать конец соответствующей стадии. При этом широко используют тонкослойную, газо-жидкостную, высокоэффективную жидкостную хроматографию, спектрофотометрию, электрохим. методы, проточно-инжекц. анализ.

Для анализа промежут. продуктов произ-ва чаще всего применяют титриметрию, а для анализа реакц. смесей – комплекс хроматографич. и спектральных методов, в т. ч. хромато-масс-спектрометрию, сочетание газовой хроматографии с ИК фурье-спектроскопией.

Большое значение приобрел анализ объектов окружающей среды. При разработке соответствующих методик анализа осн. требования к ним заключаются в высокой чувствительности и правильности идентификации определяемых в-в. Этим требованиям удовлетворяют хромато-масс-спектрометрия с использованием двух и более неподвижных фаз.

В клинич. анализе (анализ крови, мочи, тканей и др. объектов на содержание лек. в-в, метаболитов, стероидов, аминокислот и т. п.) важным является не только чувствительность, точность и экспрессность анализа, но и воспроизводимость его результатов. Когда последнее требование имеет решающее значение, применяют хромато-масс-спектрометрию в стандартных условиях, а также высокопроиз-

водительный проточно-инжекц. анализ и разнообразные ферментные методы, обладающие высокой селективностью.

Лит. Губен - Вейль, Методы органической химии, т. 2, Методы анализа, пер. с нем. 4 изд., М., 1963, Черонис Н. Д., Ма Т. С., Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, пер. с англ., М., 1973, Сиггиа С., Ханна Дж. Г., Количественный органический анализ по функциональным группам, пер. с англ., М., 1983 *Б. И. Ксензенко.*

ОРГАНОГАЛОГЕНСИЛАНЫ, кремнийорг. соединения со связями Si—Hal.

О.- бесцв., дымящие на воздухе жидкости, с резким запахом; гидролитически стойкие О. (напр., триорганофторсиланы) - без запаха либо со слабым эфирным запахом; О. с тремя арильными или высшими алкильными радикалами - кристаллич. в-ва (см. табл.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНОГАЛОГЕНСИЛАНОВ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Диметилдибромсилан $(CH_3)_2SiBr_2$	−58	112	1,727	1,469*
Диметилдифторсилан $(CH_3)_2SiF_2$	−87	2/748 мм рт. ст.	-	
Триметилиодсилан $(CH_3)_3SiI$	-	106/734 мм рт. ст.	1,470	1,474
Триметилбромсилан $(CH_3)_3SiBr$	- 43	80	1,172	1,422
Триметилфторсилан $(CH_3)_3SiF$	−74	19/730 мм рт. ст.	0,793**	-
Этилтрибромсилан $C_2H_5SiBr_3$	−80	160/750 мм рт. ст.	2,079	1,515*
Этилтрифторсилан $C_2H_5SiF_3$	−105	−4	1,227***	-
Диэтилдиодсилан $(C_2H_5)_2SiI_2$	-	221	1,971	1,571
Винилтрихлорсилан $CH_2{=}CHSiCl_3$	-	92	1,242	1,429
Метилвинилдихлорсилан $(CH_3)(CH_2{=}CH)SiCl_2$	-	93	1,086	1,427
Хлорметилтрихлорсилан $ClCH_2SiCl_3$	-	116/750 мм рт. ст.	1,444	1,453
Трифенилхлорсилан $(C_6H_5)_3SiCl$	97	378	-	-
Метилфенилдихлорсилан $(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$	-	203	1,182	1,518
Трифенилбромсилан $(C_6H_5)_3SiBr$	120	201/1 мм рт. ст.	-	-
Фенилтрифторсилан $C_6H_5SiF_3$	−19	101	1,216	1,411
Пентаметилхлордисилан $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2Cl$	-	135	0,868	1,443
бис-(Диметилхлорсилил)метан $[Cl(CH_3)_2Si]_2CH_2$	-	175	1,016	1,448
(Изоцианато)диметилхлорсилан $(OCN)(CH_3)_2SiCl$	-	103	1,075	1,414
Метилхлорметилдихлорсилан $(CH_3)(ClCH_2)SiCl_2$	-	121,5	1,285	1,450
β-Цианоэтилметилдихлорсилан $(CH_3)(NCCH_2CH_2)SiCl_2$	-	215,75	1,201	1,455

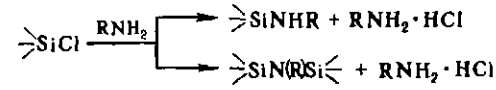
* При 25 °С. ** При 0 °С *** При −76 °С.

Устойчивость О. к нагреванию зависит от природы орг. радикала у атома Si, энергии и степени ионности связи Si—Hal и понижается в ряду: Si—F (энергия связи 561,46 кДж/моль, степень ионности 70%) > Si—Cl (377,1 кДж/моль, 30%) > Si—Br (305,87 кДж/моль, 22%) > Si—I (230,45 кДж/моль, 8%). Так, $(CH_3)_3SiF$ не разлагается при нагр. до 600 °С, $PhSiCl_3$ - до 400 °С, а бром- и иодсодержащие О. разлагаются при нагр. при более низких т-рах. О. образуют азеотропные смеси с орг. и кремнийорг. соед., а также комплексы с аминами, диэтиловым эфиром и др.

Для О. характерны р-ции нуклеоф. замещения. Гидролиз и гидролитич. конденсация О. в зависимости от условий процесса приводят к силанолам или силоксанам (см. *Органосилоксаны*):

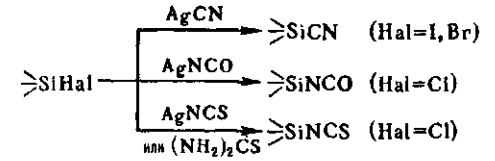
$$R_3SiHal \xrightarrow[-HCl]{H_2O} R_3SiOH \xrightarrow{t} R_3SiOSiR_3$$

О. вступают в р-ции со спиртами, алкоголятами щелочных металлов, орг. и неорг. к-тами и их солями, реактивами Гриньяра. Аммонолиз и аминолиз органохлорсиланов в зависимости от природы орг. радикала у атома Si, амина и условий р-ции приводит либо к образованию аминосилильных производных, либо к силазанам (см. *Органосилазаны*):

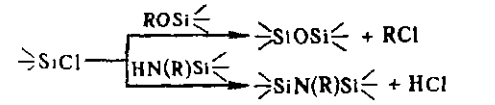


R = Alk, Ar, H

При взаимодействии О. с цианидом, изоцианатом, тиоизоцианатом Ag (или тиомочевиной) образуются соотв. циано-, изоцианато- и тиоизоцианатоорганосиланы:



Гетерофункцион. конденсация О. с силанолами, алкокси-, ацилокси- и аминосиланами приводит к образованию мономеров, используемых в синтезе линейных и циклич. олигомеров и полимеров (см. *Кремнийорганические полимеры*), напр.:



При взаимодействии О. с металлич. Na при 110–140 °С образуются ди-, три- и полиорганосиланы: $2R_3SiCl + 2Na \rightarrow R_3SiSiR_3 + 2NaCl$. Таким путем получены полидиметилсиланы $[-(CH_3)_2Si-]_n$ с высокой мол. массой.

С оксидами металлов О. реагируют с образованием органосилоксанов. О. способны также расщеплять силоксановые связи, на чем основаны лаб. и пром. синтезы т. наз. теломеров:

$$3R_2SiCl_2 + 3HgO \longrightarrow \{Si(R_2)O\}_3 + 3HgCl_2$$

$$R_2SiCl_2 + x\overline{\{Si(R_2)O\}_n} \longrightarrow ClSi(R_2)\{OSi(R_2)\}_{nx}Cl$$

О. способны к обмену галогенов, что используют в лаб. практике, напр.:

$$PhSiCl_3 + HF \rightarrow PhSiF_3 + 3HCl$$

$$3R_3SiF + AlI_3 \rightarrow 3R_3SiI + AlF_3$$

$$(C_2H_5)_3SiBr + AgCl \rightarrow (C_2H_5)_3SiCl + AgBr$$

Для О. характерны р-ции диспропорционирования, к-рые являются одним из методов синтеза галогенкарбосиланов, напр.:

$$2(CH_3)_2SiCl_2 \overset{t}{\rightleftarrows} (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3$$

$$2(CH_3)_3SiCl \xrightarrow{AlCl_3,\ 400\,^\circ C} CH_4 + [Cl(CH_3)_2Si]_2CH_2$$

Практич. значение имеет хлорирование О. по орг. радикалу, для к-рого разработаны фотохим., каталитич. жидкостные и парофазные методы. Нежелат. побочный процесс в этих р-циях - отрыв орг. радикала:

$$R_3SiCl \xrightarrow{Cl_2,\ кат} (Cl_nR)(R)(ClR)SiCl + (Cl_nR)(R)(SiCl_2 + RCl + HCl$$

В качестве хлорирующих агентов используют также S_2Cl_2 и SO_2Cl_2, катализаторы – соли Fe, $AlCl_3$, PCl_3, $SbCl_3$, I_2 и др. Для метильных производных проходит селективное хлорирование одной и той же группы вплоть до образования CCl_3-производных. Галоген в орг. радикале м. б. замещен на амино-, карбокси-, циано- и др. группы.

Осн. методы синтеза. 1) Взаимод. $SiCl_4$ с реактивами Гриньяра:

$$4SiCl_4 + 10RMgCl \rightarrow RSiCl_3 + R_2SiCl_2 + R_3SiCl + R_4Si + 10MgCl_2$$

Этот метод применяют в пром-сти для получения О. с разл. орг. радикалами у атома Si. Можно использовать также литий-, цинк- и натрийорг. соединения. 2) Прямой синтез (наиб. экономичный из пром. методов) – взаимод. алкил- и арилгалогенидов с кремнием при 250–350 или 500–600 °С соотв. в присут. Cu или с использованием кремнемедиого сплава в реакторах с мех. перемешиванием в псевдоожиженном слое, в вибрац. режиме или под давлением:

$$RCl + Si \rightarrow R_3SiCl + R_2SiCl_2 + RSiCl_3$$

3) Высокотемпературное дегидрохлорирование смеси орг. галогенидов и орг. или неорг. гидридхлорсиланов; газообразную смесь пропускают через трубчатый реактор при 500–650 °С в течение 10–100 с:

$$SiHCl_3 + RCl \rightarrow RSiCl_3 + HCl$$
$$RSiHCl_2 + R'Cl \rightarrow RR'SiCl_2 + HCl$$
R = винил, аллил, арил

Взаимод. гексахлордисилана с алкилхлоридами приводит к алкилтрихлорсиланам, а с ненасыщенными соед. – к циклическим О., напр.:

$$RCl + Cl_3SiSiCl_3 \longrightarrow RCl + [{:}SiCl_2 + SiCl_4] \longrightarrow RSiCl_3 + SiCl_4$$

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + Cl_3SiSiCl_3 \longrightarrow \text{(1-хлорсилациклопентен-3)} + SiCl_4$$

Алифатич. хлориды в этой р-ции восстанавливаются до углеводородов, напр.: $SiHCl_3 + CH_3Cl \rightarrow SiCl_4 + CH_4$. 4) Дегидрирование и т. наз. гидридное присоединение в присут. $[H_2(PtCl_6)]\cdot 6H_2O$:

$$SiHCl_3 + ArH \rightarrow ArSiCl_3 + H_2$$
$$RSiHCl_2 + CH_2{=}CHR' \rightarrow R'CH_2CH_2Si(R)Cl_2$$

5) Для получения чистых О. в лаб. практике используют расщепление силоксановой связи, а для синтеза О., галогенированных в орг. радикал, – диазометод Несмеянова:

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + AlCl_3 \rightarrow 2(CH_3)_3SiCl + [{-}Al(Cl)O{-}]$$
$$SiBr_4 + CH_2N_2 \rightarrow BrCH_2SiBr_3 + N_2$$

О. – базовые полупродукты для произ-ва кремнийорг. соединений. На практике обычно используют метил-, этил-, винил- и фенилхлорсиланы. О. применяют также как гидрофобизирующие агенты для стекла, бумаги, кожи, волокон, керамики и др., в качестве пропитывающих в-в в электротехнике, антифрикц. пленкообразователей для стеклянных и металлич. поверхностей. В лаб. практике О. применяют для *силилирования*.

Низкокипящие О. – горючие соед., а О. со связями Si—H образуют взрывоопасные смеси с воздухом. Пропилтрифторсилан – лакриматор, бутилтрифторсилан – сильный яд.

Лит. см. при ст. *Кремнийорганические соединения.* *В. Н. Емельянов.*

ОРГА́НО-МИНЕРА́ЛЬНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, см. *Удобрения.*

ОРГАНОПЛА́СТИКИ, композиц. материалы, содержащие в качестве армирующего наполнителя орг. волокна в виде нитей, жгутов, тканей, нетканых материалов, матов, войлока, бумаги. Наиб. широко применяют синтетич. волокна (особенно арамидные), реже – прир. и искусственные (см. *Волокна химические. Термостойкие волокна*).

Характерные св-ва О.: низкая плотн. (1,1–1,4 г/см^3), высокие прочностные, диэлектрич., теплоизоляц. характеристики, ударная вязкость, хим. стойкость, радиопрозрачность, более высокая способность демпфировать мех. и звуковую вибрацию, чем у стеклопластиков и др. композиц. материалов. Св-ва определяются природой волокна и связующего, видом, ориентацией и содержанием наполнителя, взаимод. на границе волокно – связующее, технологией изготовления.

Связующими в термореактивных О. служат эпоксидные, полиэфирные и фенольные смолы, полиимиды; степень наполнения 40–70%. Наиб. высокими мех. св-вами обладают О. на основе арамидных волокон (табл. 1). По уд. прочности при растяжении эти О. превосходят стеклопластики в 1,5–1,8 раза, а по уд. модулю упругости – более чем в 2 раза. При растяжении О. на основе непрерывных ориентированных арамидных волокон в интервале от −250 до 200 °С наблюдается линейная зависимость деформации от нагрузки, а также рост модуля упругости с понижением т-ры. При сжатии у арамидных О., а также при растяжении и сжатии у О., армированных большинством др. волокон, проявляются пластич. св-ва.

Осн. недостаток арамидных О. – низкая прочность при сжатии вдоль волокон (в 5–10 раз меньше, чем при растяжении).

Арамидные О. способны выдерживать в течение 1000 ч статич. нагрузки, по величине равные 90% от разрушающего напряжения при растяжении, длительно работают при повыш. т-рах (180–200 °С), обладают высокой усталостной прочностью. Способность поглощать мех. вибрации и звук в 2–4 раза выше, чем у стеклопластиков, и в 10–40 раз выше, чем у алюминиевых сплавов.

Для арамидных О. характерна низкая диэлектрич. проницаемость (ε 3,7–4,2) в широком диапазоне частот (1 кГц – 10 ГГц); tg δ 0,018–0,025, ρ_v $5\cdot10^{15}$ Ом·см, ρ_s $5\cdot10^{15}$ Ом, дугостойкость 120–130 с, электрич. прочность 250–380 кВ/см.

Теплопроводность О. (наполнитель – ткани, жгуты или нити) в направлении, перпендикулярном слоям, составляет 0,012–0,020 Вт/(см·К), а коэф. линейного термич. расширения вдоль волокон может иметь отрицат. значение (напр., от $-2\cdot10^{-6}$ до $-4\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$). Для арамидных О. характерна высокая хим. стойкость к действию орг. р-рителей, смазочных масел, жидких топлив и воды. Арамидные О. на основе полиимидных и фенольных связующих обладают огнестойкостью и низким дымовыделением при горении.

Связующим в термопластичных О. служат, напр., полиуретаны, полиэтилен, полипропилен, фторопласты, ПВХ (табл. 2); содержание наполнителя 2–70% по объему. Упрочнение термопластов синтетич. волокнами в ряде случаев позволяет повысить ударную вязкость, улучшить сопротивление усталости и растрескиванию под напряжением.

Технология произ-ва О. и изделий из них такая же, как стеклопластиков (см. *Полимерных материалов переработка*). О. широко применяют: в авиа- и космич. технике, авто- и судостроении, машиностроении для изготовления элементов конструкций, пулезащитной брони, радиопрозрачного материала; в электро-, радио- и электронной технике – для обмотки роторов электродвигателей, произ-ва электронных плат с регулируемой жесткостью и высокой стабильностью размеров; в хим. машиностроении – для произ-ва трубопроводов, емкостей; для произ-ва спортивного инвентаря и в др. отраслях пром-сти.

Лит.: Наполнители для полимерных композиционных материалов, пер. с англ., под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милявски, М., 1981; Композиционные мате-

Табл. 1.–СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ОРГАНОПЛАСТИКОВ УКАЗАННОГО СОСТАВА

Показатель	Арамидное волокно и эпоксидная смола			Поливинилспиртовое волокно и феноло-формальд. смола	Полиамидное, полиэфирное или полиакрилонитрильное волокно и феноло-формальд. смола	
	нить*, жгут	ткань*	рубленое волокно	ткань	ткань	мат, бумага
Плотн., г/см³	1,25–1,38	1,24–1,33	1,32	1,2–1,3	1,15–1,3	1,2–1,3
Прочность, МПа						
при растяжении	1500–2500	500–700	200	200–300	100–200	70–80
при изгибе	500–700	300–400	250	160–250	100–180	110–130
при сжатии	200–300	150–250	–	110	75	140–150
Модуль упругости при растяжении, ГПа	50–90	28–35	20	11–15	2,5–8	
Относит. удлинение, %	1,7–2,2	1,7–2,4	–	3–8	10–20	–
Ударная вязкость, кДж/м²	315	–	–	–	500–600	16–35

* Прочность при межслоевом сдвиге 30–80 МПа, прочность при сдвиге в плоскости слоев 90–110 МПа, модуль упругости при сдвиге в плоскости слоев 2,0–2,1 ГПа, прочность при сжатии 150–300 МПа.

Табл. 2.–СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ОРГАНОПЛАСТИКОВ УКАЗАННОГО СОСТАВА

Показатель	Полиамид-6,8 + рубленое арамидное волокно	Полиамид-6,8 + ткань из арамидных волокон	Полиэтилен + рубленое поливинилспиртовое волокно	Полиэтилентерефталат + + ткань из полиэтилентерефталатного волокна	Фторопласт + + ткань из полиэтилентерефталатного волокна
Плотность, г/см³	1,10	1,10–1,20	0,98	1,20	1,76
Прочность, МПа					
при растяжении	130–150	450–550	78	140	90
при изгибе	140	450	60	–	60
Модуль упругости при растяжении, ГПа	11	36	3,2	5	3,2
Ударная вязкость, кДж/м²	26	120	40	–	–

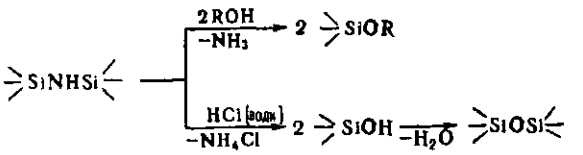
риалы. Справочник, под ред. Д. М. Карпиноса, К., 1985; Handbook of composites, ed. by G. Lubin, N.Y., 1982. *В. Н. Тюкова.*

ОРГАНОСИЛАЗА́НЫ (силазаны), кремнийорг. соединения со связями Si—N. Наиб. обширна группа моноциклических О. общей ф-лы $(RR'SiNR'')_n$ ($n = 2–4$). Известны также полиэдрические О., напр. общей ф-лы $[RSi(NR'')_{1,5}]_n$ (R, R', R'' = алкил, арил, алкенил, $n = 4$ или 6).

О.–бесцв. или окрашенные жидкости, масла или кристаллич. в-ва (см. табл.), нек-рые из них–с резким раздражающим запахом. Олигомерные и полимерные О.–в-ва от вазелиноподобных паст до твердых неплавящихся порошков. Большинство О. раств. в инертных орг. р-рителях. Для поли-О. с метильными, метилвинильными или метилфенильными группами у атомов Si характерны высокие термо- и влагостойкость, адгезия к стали от 20 до 75 кг/см², $\operatorname{tg}\delta = 0{,}0006–0{,}0031$, $\varepsilon = 3{,}0–3{,}6$ (20 °С, 10^6 Гц). Органоциклосилазаны–одни из наиб. термостабильных кремнийорг. соединений. Линейные и циклические О. образуют комплексы с BF_3, $Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_4$; О., металлированные по атому N,–с диоксаном, диэтиловым эфиром, ТГФ, пиридином.

На воздухе О. гидролизуются. Стойкость О. к гидролизу обратно пропорциональна их основности; электроноакцепторные заместители у атома азота снижают основность вплоть до полного исчезновения основных св-в, напр. у $[(CH_3)_3Si]_3N$. При гидролизе О. с фрагментами $\rangle SiNHSi\langle$ образуются силоксановые связи (~ на 85%). В кислых средах скорость гидролиза увеличивается.

О. реагируют со спиртами, фенолами, к-тами и силанолами с расщеплением силазановой связи и образованием соответствующих алкокси-, арокси- и гидроксипроизводных и силоксановых группировок, напр.:



При действии HCl цикло-О. расщепляются до диорганодихлорсиланов и аммониевых солей. Переаминирование О. в зависимости от условий р-ции приводит либо к диорганоди(органоамино)силанам, либо к новым N-замещенным циклич. соединениям:

$$(R_2SiNH)_3 \xrightarrow[-3NH_3]{R'NH_2} R_2Si(NHR')_2 \text{ или } (R_2SiNR')_3$$

При действии изоцианатов (или изотиоцианатов) на О. образуются силилзамещенные мочевины.

Щелочные металлы (напр., в жидком NH_3), их амиды, $LiAlH_4$, орг. соед. Li и др. металлируют О. по атому N:

$$4[(CH_3)_3Si]_2NH + LiAlH_4 \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2NLi + \\ + \{[(CH_3)_3Si]_2N\}_3Al + 4H_2$$

О., содержащие металлы подгруппы Zn, образуются р-цией обменного разложения в эфире:

$$[(CH_3)_3Si]_2NNa + MX_2 \rightarrow \{[(CH_3)_3Si]_2N\}_2M$$
$$M = Zn, Cd, Hg;\ X = Cl, Br, I$$

В пром-сти линейные, циклич. и поли-О. получают аммонолизом или аминолизом моно-, ди- и трихлорорганосиланов, напр.:

$$(CH_3)_3SiCl \xrightarrow[-NH_4Cl]{NH_3} (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-NH_4Cl]{NH_3} [(CH_3)_2SiNH]_n \quad (n = 3,4)$$

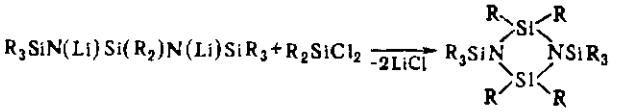
$$3nCH_3SiCl_3 + n(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-NH_4Cl]{NH_3}$$

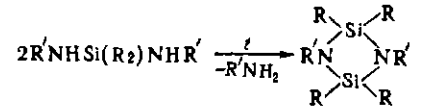
$$\rightarrow \{[CH_3Si(NH)_{1,5}]_3(CH_3)_2SiNH\}_n$$

О. получают также гомоконденсацией аминосиланов:

$$2R_3SiNHR' \xrightarrow[-RNH_2]{t} R_3SiN(R')SiR_3$$

Для синтеза органоциклодисилазанов используют р-ции обменного разложения, а для синтеза N-органилпроизводных О.– пиролиз диаминодиорганосиланов при 200–450 °С:





Поли-О. могут быть получены каталитич. поликонденсацией цикло-О. в присут. гидроксидов металлов, NH_4Br и др.

Применяют О. в произ-ве пластмасс (связующие и пропиточные составы), в качестве модификаторов резины для повышения диэлектрич. характеристик, адгезивов, отвердителей эпоксидных смол, гидрофобизаторов кожи, шерсти, тканей, металлов; гексаметилдисилазан применяют для синтеза лек. препаратов, для модификации твердых носителей в ГЖХ, для т. наз. силильной защиты в орг. синтезе.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНОСИЛАЗАНОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Гексаметилдисилазан $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	125	0,772	1,408
Гексаметилциклотрисилазан $[(CH_3)_2SiNH]_3$	138/456	0,919	1,444
Октаметилциклотетрасилазан $[(CH_3)_2SiNH]_4$	190/10	0,952	1,476
Додекаметилциклотетрасилазан $[(CH_3)_2SiNCH_3]_4$	88/2	0,977	1,481
N-Хлоргексаметилдисилазан $[(CH_3)_3Si]_2NCl$	56/16	–	–
N-Литийгексаметилдисилазан $[(CH_3)_3Si]_2NLi$	115/1[а]	–	–
N-Натрийгексаметилдисилазан $[(CH_3)_3Si]_2NNa$	204/2[б]	–	–
N, N-*бис*-(Триметилсилил)-тетраметилциклодисилазан $\{(CH_3)_2SiN[Si(CH_3)_3]\}_2$	85/7[в]	0,998	1,423[г]

[а] Т. пл. 70–71 °С. [б] Т. пл. 183 °С. [в] 39 °С. [г] При 45 °С.

Лит.: Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я., Кремнеэлементоорганические соединения, Л., 1966; Варежкин Ю. М., Синтез и применение полимеров циклодисилазановой структуры. Обзорная информация НИИТЭХИМ, М., 1977; Хананашвили Л. М., Андрианов К. А., Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 2 изд., М., 1983.

В. Н. Емельянов.

ОРГАНОСИЛИКА́ТНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ (органосиликатные композиции), содержат матрицу из разветвленных полиорганосилоксанов и наполнители – силикаты или оксиды металлов (преим. переходных). Силикатные компоненты – гл. обр. мусковит, тальк, хризотил, оксидные – оксиды Cr(III), Ti(IV), Fe(III) и др.; полиорганосилоксаны (см. *Кремнийорганические полимеры*) м. б. модифицированы орг. полимерами, напр. полиэфирными смолами.

О. м. длительно работоспособны до 300–700 °С. При нагр. выше т-ры термодеструкции полимерной матрицы (300–500 °С) превращ. в неорг. материал, не разрушаясь и сохраняя на довольно высоком уровне эксплуатац. св-ва, однако становятся пористыми и теряют гидрофобность. Влагостойки; нестойки к действию конц. р-ров щелочей и к-т (особенно при нагр.). Обладают хорошей адгезией к металлам и сплавам, стеклу, керамике, бетону, штукатурке.

Получают О. м. в виде суспензий неорг. компонентов в р-ре полимера (р-рители – толуол, ксилол), к-рые затем м. б. переработаны в пасты или прессматериалы. В виде суспензии О. м. применяют преим. для получения электроизоляционных (ρ до 10^{15} и 10^{17} Ом·см при 20 и 700 °С соотв.; электрич. прочность 5–30 МВ/м; ε 3,0–6,0; tg δ 0,01–0,10 при 50 Гц), теплозащитных [теплопроводность 0,30–0,60 Вт/(м·К), C_p 0,6–1,5 кДж/(кг·К)], атмосферо-, коррозионно-, радиационностойких и защитно-декоративных покрытий. Покрытия из О. м. наносят аналогично лакокрасочным покрытиям, отверждают при 180–270 °С (3 ч) или введением отвердителя (напр., тетрабутоксититана полисилазана) при т-ре выше –20 °С (при окраске фасадов, защите от коррозии строит. металлоконструкций, трубопроводов и др. оборудования).

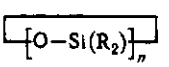
Суспензии О. м. применяют также в качестве теплостойких клеев (напр., в высокотемпературных тензодатчиках), герметиков (при изготовлении проволочных резисторов, трубчатых электронагреват. элементов) и связующих (для получения *асбопластиков*, *стеклопластиков* и *волокнитов*).

Прессматериалы применяют в качестве электроизоляц. материалов конструкц. назначения; их осн. св-ва: $\sigma_{изг}$ 25–35, $\sigma_{сж}$ 80–100 МПа, ударная вязкость 2–4 (пресспорошки), 6–9 кДж/м^2 (волокниты). Изделия формуют прямым холодным или горячим (150–180 °С) прессованием, отверждают при 270–350 °С и дополнительно при 500 °С, в случае эксплуатации при т-ре выше 500 °С.

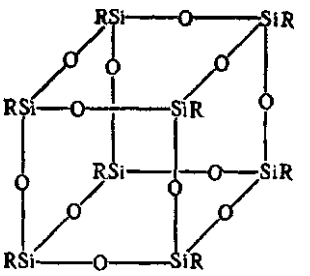
Лит.: Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения, Л., 1979; Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Островский В. В., Органосиликатные композиции. Каталог-справочник, Л., 1980; ГОСТ 9.406–84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия органосиликатные. Технические требования и методы испытаний, М., 1988.

В. А. Кротиков.

ОРГАНОСИЛОКСАНЫ, кремнийорг. соед. со связями Si—O—Si. Различают линейные О., напр. дисилоксаны $R_3SiOSiR_3$, трисилоксаны $R_3SiOSi(R_2)OSiR_3$ и т. д., органоциклосилоксаны (ф-ла I) и О. клеточного строения (II).



I



II

Атомы Si в О. могут быть связаны с галогенами, амино-, гидрокси-, алкокси- и др. группами, напр. α,ω-дихлорорганосилоксаны $Cl[Si(R_2)O]_nSi(R_2)Cl$, α,ω-дигидроксиолигогидридорганосилоксаны $HO[SiH(R)O]_nH$. К О. относят также олигомерные и полимерные гетеросилоксаны (кроме SiOSi содержат группу SiRSi, где R – двухвалентный орг. радикал) и элементоорганосилоксаны (содержат металлы, бор, карборановые и др. группировки).

О.– бесцв. жидкости или твердые в-ва (см. табл.), раств. в орг. р-рителях.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	–67	98,5	0,763	1,377
Тетрадекаметилгексасилоксан $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_4OSi(CH_3)_3$	–59	245,5	0,891	1,394
1,3-Дихлортетраметилдисилоксан $Cl(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2Cl$	–37	138	1,038	1,405
α,ω-Дихлороктаметилтетрасилоксан $Cl(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_2]_3Cl$	–62	222	1,011	1,402
1,3-Дивинилтетраметилдисилоксан $[(CH_2{=}CH)(CH_3)_2Si]_2O$	–99,7	139	0,811	1,412

Продолжение таблицы

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Гексаметилциклотрисилоксан $(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_2]_3O$	64,5	134	1,12	–
Октаметилциклотетрасилоксан $(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_2]_4O$	17,5	175,8	0,956	1,396
1,3-Диамино-1,3-дифенилдиметилдисилоксан $[H_2NSi(C_6H_5)(CH_3)]_2O$	−46	130*	1,071	1,541
1,3-Диэтокситетраметилдисилоксан $C_2H_5OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OC_2H_5$	–	161	0,878	1,388

* При 1 мм рт.ст.

В ИК спектрах О. присутствуют характеристич. полосы, соответствующие валентным колебаниям группы SiOSi при 990–1170 и 450–630 $см^{-1}$. В спектре ЯМР ^{29}Si хим. сдвиг δ для $[(CH_3)_2SiO]_3$ −9,9 м. д., для др. линейных и циклических О. δ от −23,0 до −19,7 м. д.

О., не содержащие функц. групп, относительно химически инертны; сильные нуклеоф. и электроф. агенты расщепляют связи Si—O—Si и Si—C по гетеролитич. механизму.

Осн. путь синтеза О.–гидролитич. конденсация кремнийорг. соед., а также гидролитич. соконденсация моно-, ди- и трихлорорганосиланов, напр.:

$$\equiv SiX \xrightarrow[-HX]{H_2O} \equiv Si-O-Si \equiv \quad (X=Cl, OAlk, OAc \text{ и др.})$$

$$2(CH_3)_3SiCl + x(CH_3)_2SiCl_2 + H_2O \xrightarrow{-HCl}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{x-n}Si(CH_3)_3 + [Si(CH_3)_2O]_n$$

О. получают также гетерофункцион. конденсацией хлор-, алкокси-, ацилокси-, амино- и др. органосиланов с дигидроксидиорганосиланами, напр.:

$$PhSiCl_3 + Ph_2Si(OH)_2 \xrightarrow{-HCl} [(Ph_2)SiOSi(Cl)(Ph)]_n$$

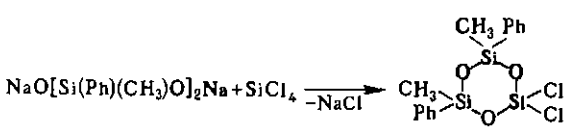
Элементоорганосилоксаны получают гетерофункцион. конденсацией α,ω-дигидроксиорганосилоксанов с $Al(OR)_3$, $Ti(OR)_4$, $Zr(OR)_4$, $B(OR)_3$, $B(OH)_3$ или с моно- и дихлатными алкоксипроизводными металлов, напр.:

$$HO[Si(R_2)O]_xH + (R'O)_2TiR''_2 \xrightarrow{-R'OH}$$

$$\rightarrow HO\{[Si(R_2)O]_xTi(R''_2)O\}_nR'$$

R – алкил, арил, R′ – бутил, R″ – хелатные ацетилацетонатные и 8-гидроксихинолиновые группировки

Иногда для получения О. используют р-цию динатриевых солей силоксандиолов с галогенсиланами, напр.:



О. широко используют в виде рабочих жидкостей (см. *Кремнийорганические жидкости*), масел и паст в разл. системах, приборах и механизмах; теплоносителей и охлаждающих агентов. Алюмоорганосилоксаны используют как компоненты в произ-ве лаков и пластмасс с повыш. тепло- и дугостойкостью, а также в качестве катализаторов полимеризации; бороорганосилоксаны – в произ-ве самосклеивающихся лент, герметиков, адгезивов, как компоненты эластомерных композиций; ферроценсодержащие О. рекомендованы в качестве стабилизаторов жидких О., антиоксидантов и поглотителей УФ излучения.

Мировой объем произ-ва О. и материалов на их основе 600 тыс. т/год (1987).

О полимерных О. см. *Кремнийорганические полимеры.*

Лит.: Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский В. А., Силоксановая связь, Новосиб., 1976; Олигоорганосилоксаны, под ред. М. В. Соболевского, М., 1985. См. также лит. при ст. *Кремнийорганические соединения.*

В. Н. Емельянов.

ОРИЕНТИ́РОВАННОЕ СОСТОЯ́НИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, состояние тел из линейных полимеров, характеризуемое тем, что оси достаточно протяженных распрямленных участков цепных макромолекул, составляющих эти тела, расположены преим. вдоль нек-рых направлений – осей ориентации. Так, в *пленках полимерных* могут реализоваться виды плоскостной ориентации: двухосная, радиальная. Простейший и наиб. распространенный вид ориентации линейных полимеров – одноосная ориентация.

Ориентир. полимеры широко распространены в растит. мире (напр., древесина, хлопок, лен) и животном (сухожилия, мышечные ткани, шерсть и др.). Практически всюду в природе, где требуются прочные и гибкие элементы структуры, они формируются из ориентир. полимеров.

В технике ориентир. полимеры получают в осн. ориентац. вытягиванием (на десятки – тысячи процентов) изотропных полимерных тел, нагретых выше т-р стеклования. В результате цепные макромолекулы, хаотически (статистически) ориентированные в исходном теле, под воздействием внеш. направленного растягивающего усилия приобретают ту или иную степень ориентации. В аморфном гибкоцепном полимере ориентир. состояние является неравновесным и, чтобы его зафиксировать, необходимо охладить полимер ниже т-ры стеклования, не снимая растягивающего напряжения. В случае гибкоцепных кристаллизующихся полимеров О. с. п. можно считать равновесным ниже т-ры плавления кристаллитов и снятие растягивающего напряжения при т-ре вытяжки не ведет к разориентации, т. к. кристаллиты образуют ориентир. каркас, сохраняющий аморфные участки полимерного тела в О. с. п.

При получении ориентир. гибкоцепных полимеров двухступенчатым методом вначале осуществляют ориентацию р-ра или расплава полимера. Этого достигают созданием потоков с градиентами скорости (поперечным или продольным), в результате чего длинные цепные молекулы ориентируются преим. вдоль направления потока. Происходящая при этом кристаллизация фиксирует достигнутое состояние, что приводит к образованию ориентир. полимера. Послед. вытягивание в твердой фазе доводит полимерный материал (или изделие) до сверхвысокоориентир. состояния.

Для жесткоцепных полимеров О. с. п. является равновесным и достигается двухступенчатым методом: вначале при сравнительно умеренной т-ре вытягиванием из р-ра формуют ориентир. «заготовку», затем следует термообработка при повыш. т-ре, приводящая к значит. увеличению ориентац. порядка в полимере (явление типа направленной кристаллизации).

Ориентир. полимеры содержат характерные надмолекулярные образования – фибриллы – с поперечным размером ~10–100 нм и протяженностью не менее ~1–10 мкм.

Одноосноориентир. полимерные тела отличаются высокой анизотропией мех., акустич., оптич., электрич. и др. св-в. Поэтому чувствительные к анизотропии методы (напр., дифрактометрия, ЯМР, ЭПР, ИК спектроскопия, акустоспектроскопия, измерение двулучепреломления) эффективны при изучении ориентир. полимеров. Последним присуща также характерная аномалия термич. расширения: отрицат. коэф. расширения вдоль оси ориентации. Это связано с поперечными колебаниями распрямленных участков цепных молекул, амплитуда к-рых много больше, чем продольных колебаний, а также с конформац. «скручиванием» ориентир.

участков макромолекул в аморфных областях, что ведет к сокращению размеров этих областей вдоль оси ориентации полимера. Важное техн. св-во ориентир. полимеров – повыш. прочность при растяжении и жесткость вдоль оси ориентации при сохранении достаточной гибкости. Это обусловлено тем, что вдоль оси ориентации работают гл. обр. хим. связи, в перпендикулярном направлении – межмолекулярные. Так, теоретич. значения $\sigma_{разр}$ и модуля продольной упругости $E_{\parallel}$ для волокна составляют соотв. 20–30 и $\simeq$ 250 ГПа; для техн. ориентир. нолимерных волокон $\sigma_{раст}$ 0,5–1,0 ГПа, $E_{\parallel} \simeq 20–50$ ГПа; для высокоориентир. волокон $\sigma_{раст}$ 5–10 ГПа, $E_{\parallel} \simeq 100–150$ ГПа, что близко к теоретич. значениям и является большим техн. достижением.

Высокие мех. характеристики в сочетании с низкой плотностью, хим. и термич. стойкостью (этим отличаются жесткоцепные полимеры; они содержат циклич. группы в основных ценях макромолекул) определяют все более широкое использование ориентир. полимерных волокон: тросы, канаты, ткани, армирующие элементы в разнообразных композиц. материалах и др. В технике широко распространены, напр., полиамидные, нолиолефиновые, нолиэфирные, полиимидные, полиакрилонитрильные волокна. См. также *Волокна химические, Формование химических волокон.*

Лит.: Марихин В. А., Мясникова Л. П., Надмолекулярная структура полимеров, Л., 1977; Сверхвысокомодульные полимеры, под ред. А. Чиферри, И. Уорда, пер. с англ., Л., 1983. *А. И. Слуцкер.*

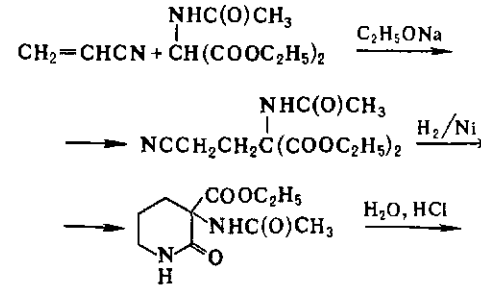
ОРНИТИ́Н (2,5-диаминопентановая к-та, α,δ-диаминовалериановая к-та, Orn) $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$, мол. м. 132,16; бесцв. кристаллы; т. пл. D-O. и L-O. 140 °С, гидрохлорида D, L-O. 233 °С (с разл.); для L-O. $[\alpha]_D^{25}$ +11,5° (6,5 г в 100 мл воды); раств. в воде и этаноле, плохо раств. в диэтиловом эфире. При 25 °С для L-O. pK_a 1,94 (COOH), 8,65 (2-NH_2) и 10,76 (5-NH_2); pI 9,74.

По хим. св-вам О. – сильноосновная α-аминокислота. Для проведения селективных р-ций по 5-аминогруппе используют медную соль О. С к-тами О. дает два ряда солей, напр. с HCl – гидрохлорид и дигидрохлорид. При действии на О. аммиака и CO_2 образуется цитруллин $H_2NC(O)NH(CH_2)_3$—$CH(NH_2)COOH$, декарбоксилирование О. приводит к путресцину $H_2N(CH_2)_4NH_2$, при взаимод. $H_2NC(=NH)OCH_3$ с медной солью О. образуется аргинин. Синтез аргининсодержащих пептидов м. б. осуществлен исходя из О. с превращ. 5-аминогруппы последнего на завершающей стадии в гуанидиногруппу.

О. в незначит. кол-вах содержится в тканях человека и плазме крови; обнаружен также в нек-рых растениях. Он входит в состав антибиотиков-полипептидов: D-O. – в бацитрацин, D- и L-O. – в грамицидин S.

L-O. – заменимая некодируемая аминокислота, в организме играет важную роль, особенно в биосинтезе мочевины (см. *Орнитиновый цикл*); его метаболизм тесно связан с пролином и оксипролином. В организме О. образуется при гидролизе аргинина, восстановит. аминировании 2-амино-4-формилмасляной к-ты (продукта восстановления глутаминовой к-ты); нри окислит. отщеплении 5-аминогруппы О. может нереходить в пролин.

Осн. нуть биосинтеза: из глутаминовой к-ты через ее γ-полуальдегид (5-оксо-2-аминопентановая к-та), переаминирование к-рого приводит к О. Синтетически О. может быть, напр., получен с выходом 85% по схеме:



$\longrightarrow H_2N(CH_2)_3CH(NH_2)COOH \cdot HCl$

L-O. впервые выделен из печени акулы в 1937 Д. Аккерманом, D-O. – из тироцидина в 1943 А. Гордоном. Мировое произ-во О. ок. 50 т/год (1982). *В. В. Баев.*

ОРНИТИ́НОВЫЙ ЦИКЛ (цикл Кребса–Хенселейта, цикл мочевины), циклич. последовательность ферментативных р-ций, в результате к-рых происходит ассимиляция NH_3 (в виде NH_4^+) и синтез мочевины (см. схему), к-рая выводится из животного организма.

Один из путей поступления NH_4^+ в О. ц. – р-ции *переаминирования* (трансаминирования) и окислит. дезаминирования.

В печени, где осуществляется О. ц., происходит окислит. дезаминирование глутаминовой к-ты с образованием NH_4^+, к-рое катализируется *глутаматдегидрогеназой*:

$$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + НАД(НАДФ) + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HOOCCH_2CH_2C(O)COOH + НАДН(НАДФН) + NH_4^+$$

НАД (НАДФ) и НАДН (НАДФН) – соотв. окисленная и восстановленная формы никотинамидадеиниднуклеотида (никотинамидадениднинуклеотидфосфата)

Образующийся NH_4^+ поступает в О. ц. или используется организмом для синтеза аминокислот (в результате обратимости приведенных р-ций).

Из мн. периферич. тканей (в т. ч. из мозга) NH_4^+ поступает в нечень в виде глутамина, к-рый в отличие от глутаминовой к-ты способен легко проникать через клеточные мембраны и транспортироваться кровью в печень, где под действием глутаминазы превращ. в глутаминовую к-ту и NH_4^+:

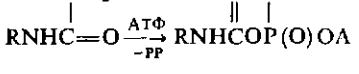
$$H_2NC(O)CH_2CH_2CH(NH_2)COOH + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + NH_4^+$$

Образующийся в мышцах NH_4^+ (в результате расщепления аминокислот, дезаминирования аденознимонофосфата и др.) вступает в р-цию с 1-оксоглутаровой к-той с образованием глутаминовой к-ты, в результате переаминирования к-рой (с участием пирувата) образуется аланин. Последний поступает в печень, где в результате трансаминирования с участием 1-оксоглутаровой к-ты образуется глутаминовая к-та.

Первая стадия ассимиляции NH_4^+ (начало О. ц.) – синтез карбамоилфосфата (см. схему, р-ция I). Р-цня необратима и катализируется карбамоилфосфат-синтетазой, к-рая активна голько в присут. N-ацетилглутаминовой к-ты. Необходимый для этой р-ции CO_2 образуется в *прикарбоновых кислот цикле.*

Константа равновесия р-ции образования цитруллнна из орнитина и карбамоилфосфата (II), катализируемая орнитин-карбамоилтрансферазой, настолько велика, что орнитин практически полностью переходит в цитруллин.

Биосинтез аргининосукцината (III) катализируется аргининосукцинат-синтетазой, в присут. к-рой уреидогруппа активируется с участием АТФ:



A – остаток аденозина, PP – нирофосфорная к-та

Отщепление аргинина с образованием фумаровой к-ты (IV) катализируется аргинносукцинат-лиазой. Ключевое звено цепи превращений в О. ц. – гидролиз аргинина (V) на орнитин и мочевину, к-рая выводится из организма через почки. Р-ция катализируется аргиназой, к-рая активна в присут. Co^{2+} или Mn^{2+}. Т. обр., благодаря О. ц. организм освобождается от токсичных для него продуктов – NH_4^+ и CO_2 («отходов» обмена в-в).

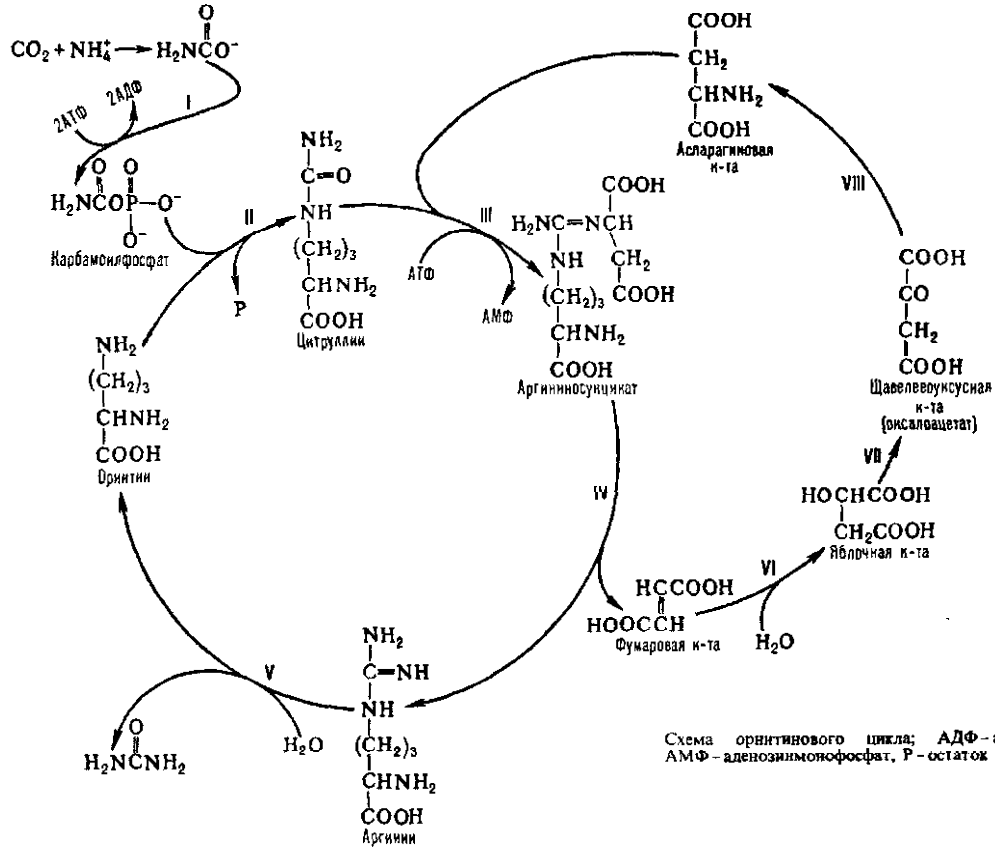


Схема орнитинового цикла; АДФ – аденозиндифосфат, АМФ – аденозинмонофосфат, Р – остаток фосфорной к-ты.

Образование мочевины в О. ц. характерно для т. наз. уреотелических животных. Путь биосинтеза аргинина, подобный тому как происходит в О. ц., присущ почти всем живым организмам. Р-ции I и II в О. ц. осуществляются в матриксе митохондрий, остальные р-ции – в цитозоле.

В общей сложности на образование каждой молекулы мочевины в организме расходуется 4 молекулы АТФ. Около 15% энергетической ценности аминокислот, участвующих в биосинтезе мочевины, расходуется на ее биосинтез.

У жвачных животных значит. часть мочевины поступает из крови в рубец, где она используется микрофлорой для биосинтеза аминокислот, к-рые поступают в кровь животного. Без участия микроорганизмов эти животные не способны утилизировать своб. мочевину. Такой процесс избавляет верблюда от потерь воды, неизбежных при выделении мочевины с мочой.

О. ц. тесно связан с циклом трикарбоновых к-т через фумаровую к-ту, из к-рой образуется щавелевоуксусная к-та (р-ции VI–VII). Последняя может конденсироваться с ацетилкоферментом А, образуя лимонную к-ту (начало цикла трикарбоновых к-т), превращ. в результате трансаминирования в аспарагиновую к-ту (VIII) или в глюкозу при *глюконеогенезе*. Связь О. ц. с циклом трикарбоновых к-т осуществляется также через субстрат последнего – 1-оксоглутаровую к-ту, к-рая, превращаясь в глутаминовую к-ту, поставляет NH_4^+ в О. ц.

О. ц. позволяет организму также освобождаться от CO_2. Последний, находясь в равновесии с HCO_3^-, влияет на величину pH крови. Т. обр., О. ц. принимает участие в регулировании этого важного параметра.

У птиц и наземных пресмыкающихся NH_4^+ превращ. в мочевую к-ту (т. наз. урикотелические животные), у мн. водных животных выделяется в неизмененном виде (аммониотелические животные).

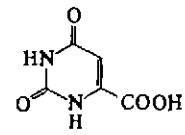
Генетич. и приобретенные отклонения в функционировании О. ц. приводят к тяжелым заболеваниям, связанным с повышением в крови концентрации NH_4^+ (непереносимость белковой пищи, психич. расстройства). Накопление NH_4^+ в крови нередко встречается также при алкогольном циррозе печени.

О. ц. открыт Х. Кребсом и К. Хензелейтом в 1932.

Лит.: Левинджер А., Основы биохимии, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 590–94; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 163–66.

Э. Г. Розанцев.

ОРО́ТОВАЯ КИСЛОТА́ (2,4-диоксопиримидин-6-карбоновая к-та, урацил-6-карбоновая к-та, витамин B_{13}), сосд. ф-лы I, мол. м. 156,1; бесцв. кристаллы; т. пл. 345–347 °С (с разл.); раств. в воде (0,2 г в 100 мл при 18 °С), в водных р-рах щелочей, не раств. в разб. к-тах. Обладает максимумом поглощения при 280 нм (pH 2,0) или при 286 нм (pH 12,0).



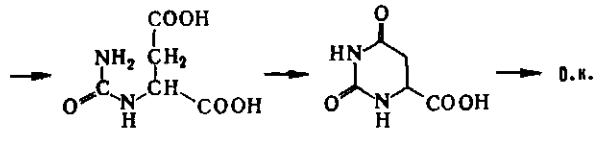
I

О. к. присутствует в животных тканях, растениях и микроорганизмах. Особенно богаты ею дрожжи, печень и молоко. В организме животных и растений О. к.– предшественник в биосинтезе пиримидиновых оснований (урацила, цитозина и тимина), остатки к-рых входят в состав соответствующих нуклеотидов.

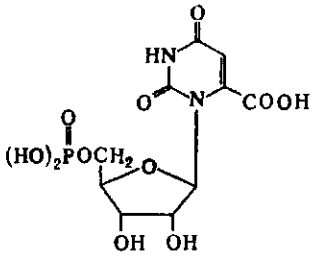
Синтез О. к. в организме животных и человека осуществляется из L-аспарагиновой к-ты (II) и карбамоилфосфата (III) через N-карбамоиласпарагиновую (IV) и L-дигидрооротовую (V) к-ты:

$$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH + (HO)_2(O)POC(O)NH_2 \longrightarrow$$

II III



IV V



VI

О. к. – единственное соед. с уже сформир. пиримидиновым циклом, к-рое используется для дальнейшего синтеза пиримидиновых нуклеотидов при его поступлении с пищей или с мед. препаратами (свободные урацил, цитозин и тимин не утилизируются в тканях). Синтез нуклеотидов осуществляется путем присоединения к О. к. D-рибозил-5-фосфата, источником к-рого является 5-фосфорибозил-1-пирофосфат. Образующийся при этом оротидин-5′-фосфат (оротидиловая к-та; VI) подвергается декарбоксилированию с образованием уридин-5′-фосфата (урациловой к-ты). Последний превращ. в уридинтрифосфат (УТФ), из к-рого образуются цитидинтрифосфат (путем замены в УТФ группы OH в положении 4 на группу NH_2) и тимидинтрифосфат (метилированием УТФ в положение 5).

О. к. – фактор роста (незаменимое пищ. в-во) для нек-рых микроорганизмов, неспособных к ее синтезу. У человека и животных осуществляется биосинтез этого соед., и поэтому О. к. не является для них витамином.

Эндогенный синтез О. к. полностью покрывает физиол. потребность в ней организма. Однако в условиях, предъявляющих повыш. требования к интенсивности синтеза нуклеотидов и нуклеиновых к-т (напр., в период интенсивного роста, после операции, кровопотерь), необходимо ее дополнит. введение.

В пром-сти О. к. получают окислением 4-метилурацила. Ее определение осуществляют микробиологически с использованием Lactobaciblus vulgaricus 09, спектрофотометрически (после предварит. выделения методами хроматографии) или ферментативными методами.

О. к. в виде оротата калия применяют в медицине при заболеваниях сердца, печени и др. случаях, связанных с нарушением белкового обмена.

Лит.: Раскин И. М., в кн.: Витамины, М., 1974, с. 470–81.

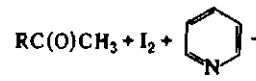
В. Б. Спиричев.

ОРТО, МЕТА, ПАРА (сокращенно *о*, *м*, *п*), обозначения положения двух заместителей гл. обр. в бензольном ядре (1,2 – орто, 1,3 – мета, 1,4 – пара). Аналогичные обозначения приняты также при наименовании соед. ментанового ряда. Префиксы «орто» и «мета» используют в тривиальных назв. к-т и их производных с разл. степенью гидратации. Ортоформы – к-ты, содержащие макс. число групп OH при центр. атоме, напр. $H_4SiO_4[Si(OH)_4]$ – ортокремниевая к-та, либо гидратир. формы нек-рых орг. к-т, напр. $HC(OH)_3$ – ортомуравьиная к-та, $C(OH)_4$ – ортоугольная к-та (указанные к-ты устойчивы в виде эфиров; см. *Ортоэфиры*). Метаформы к-т – дегидратир. формы ортокислот, напр. H_2SiO_3 – метакремниевая к-та.

Префикс «пара» используют для обозначения продуктов полимеризации, напр. $(CN)_n$ – парациан, $(CH_3CHO)_n$ – паральдегид.

Префиксы «орто» и «пара» применяют для обозначения двух состояний *водорода*.

ОРТОЛЁВЫ – КИ́НГА РЕА́КЦИЯ (Кинга р-ция), синтез N-замещенных пиридина, содержащих во 2-м положении боковой цепи карбонильную группу, действием на пиридин смеси метилкетона и иода;

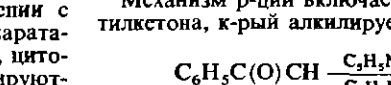


+ $[C_5H_5\overset{+}{N}H]I^-$

R = Alk, R′CH=CH, циклоалкил, Ar, гетерил

Р-цию обычно проводят в избытке пиридина при 50–100 °С. Конечный продукт выделяют перекристаллизацией (напр., из этанола). Вместо иода во мн. случаях удается использовать бром. Выходы, как правило, высокие (при R = Ar близки к 100%).

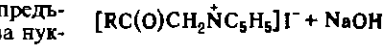
Механизм р-ции включает первоначальное образование иодметилкетона, к-рый алкилирует пиридин:



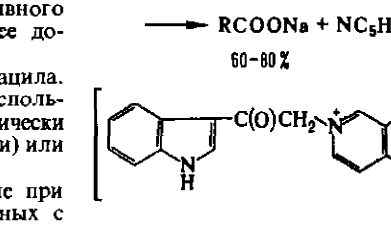
Это подтверждают многочисл. примеры синтеза пиридиниевых солей действием бромметилкетонов на пиридин. Модификация О. – К. Р. – взаимод. пиридина с соед., содержащими активир. метиленовую или метильную группу, напр.:

В р-цию, подобную О. – К. р., вступают разл. азотсодержащие гетероциклы, напр. пиколин, хинолин и изохинолин.

Образующиеся в О. – К. р. пиридиниевые соли могут использоваться для получения к-т (р-ция Крёнке – Кинга, р-ция 1), азотсодержащих гетероциклов (2), а также 2-оксоальдегидов (*Крёнке реакция*):



(1)



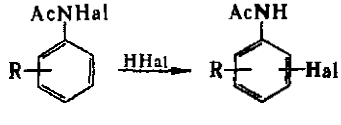
(2)

О. – К. р. и ее модификации используют в препаративной практике. Р-цию открыл в 1899 Дж. Ортолева, позднее она изучалась Ф. Крёнке и Л. Кингом.

Лит.: King L., «J. Amer. Chem. Soc.», 1944, v. 66, № 6, p. 894–95; там же, 1944, v. 66, № 9, p. 1612; Kröhnke F., «Angew. Chem.», 1963, Bd 75, № 4, S. 181–94; Hamer J., Macaluso A., «Chem. Rev.», 1964, v. 64, № 4, p. 474–95.

Г. И. Дрозд.

О́РТОНА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, превращение N-галогенациланилидов в смесь *о*- и *п*-галогенациланилидов под действием к-т, напр.:



Ac=CH_3CO, CHO, C_6H_5CO и др.;

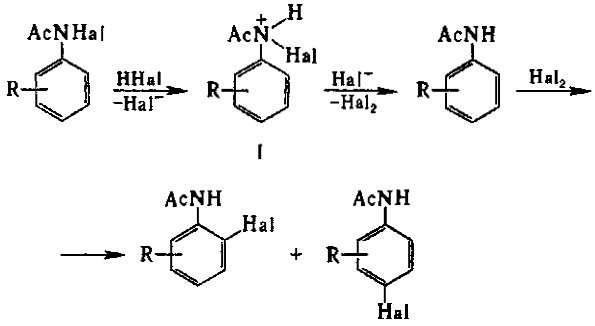
R=H, CH_3, C_6H_5, Cl, Br, NO_2 и др.;

Hal=Cl, Br, реже I

Обычно для осуществления перегруппировки используют N-галогенацетиланилиды, а в качестве р-рителя используют воду или уксусную к-ту (разб. либо ледяную). В образующейся смеси продуктов преобладает *пара*-изомер.

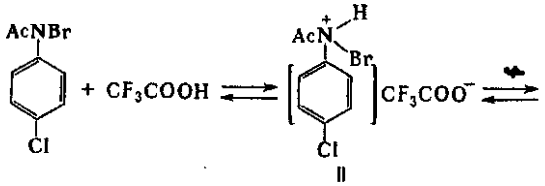
О. п. происходит также в апротонных р-рителях (напр., в хлорбензоле) при каталитич. действии карбоновых к-т или фенолов. Миграция галогена, также как при О. п., осуществляется при УФ облучении (т. наз. фотоперегруппировка Ортона) и при нагр. с бензоилпероксидом (в этих случаях происходит гомолиз связи N—Hal).

Механизм О. п. включает стадию протонирования исходного анилида (образуется аммониевый ион I) с послед. образованием мол. галогена, к-рый галогенирует ароматич. кольцо с образованием смеси *орто-* и *пара*-изомеров:

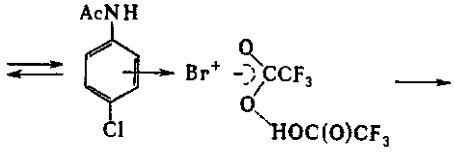


I

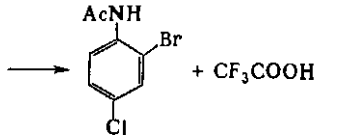
В апротонных средах О. п. протекает внутримолекулярно через стадии протонирования субстрата, гетеролитич. расщепления связи N—Hal и перегруппировки образующейся ионной пары (II) в π-комплекс III и распада последнего:



II



III



В перегруппировку, подобную О. п., вступают N-галоген-N-ацетилнафтиламины, а также $PhNCl_2$ (в последнем случае образуется 2,4-дихлоранилин).

О. п. открыта Г. Бендером в 1880 и подробно изучалась К. Ортоном начиная с 1899.

Лит.: Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973, с. 739–43; Golding P. D. [a. o.], «Canad. J. Chem.», 1981, v. 59, № 5, p. 839–50; Underwood G. R., Dietze P. E., «J. Org. Chem.», 1984, v. 49, № 26, p. 5225–29.

К. В. Вацуро.

ОРТОНОВОЛА́КИ, см. *Новолачные смолы.*

ОРТОЭФИ́РЫ, сложные эфиры несуществующих ортокарбоновых и ортоугольной к-т общих ф-л $R'C(OR)_3$ и $C(OR)_4$, где R – орг. радикал, R' – H или орг. радикал. Называют их как производные соответствующих к-т, напр. $CH(OCH_3)_3$ – триметиловый эфир ортомуравьиной к-ты (триметилортоформиат), $C(OC_2H_5)_4$ – тетразтиловый эфир ортоугольной к-ты (тетраэтилортокарбонат) или, по номенклатуре ИЮПАК, соотв. триметоксиметан и тетраэтоксиметан. О.– бесцв. жидкости с эфирным запахом, хорошо раств. в этаноле и диэтиловом эфире, не раств. или плохо раств. в воде.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРТОЭФИРОВ

Соединение	Мол. м.	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Тетраметилортокарбонат $C(OCH_3)_4$	136,15	113,5/760**	1,0201	1,3860
Тетраэтилортокарбонат $C(OC_2H_5)_4$	192,25	160–161/760	0,9186	1,3928
Тетрапропилортокарбонат $C(OC_3H_7)_4$	248,35	224,2/760	0,8984	1,4098
Триметилортоформиат $CH(OCH_3)_3$	106,12	100,4–100,8/760	0,9676	1,3793
Триэтилортоформиат $CH(OC_2H_5)_3$	148,20	143/760	0,8909	1,3922
Трипропилортоформиат $CH(OC_3H_7)_3$	190,28	93/30	0,8805	1,4072
Трибутилортоформиат $CH(OC_4H_9)_3$	232,35	132–133/21,5	0,8682	1,4184
Триметилортоацетат $CH_3C(OCH_3)_3$	120,15	107–109/760	0,9438*	1,3859
Триэтилортоацетат $CH_3C(OC_2H_5)_3$	162,22	144–146/760	0,8847*	1,3980
Тривинилортоацетат $CH_3C(OCH{=}CH_2)_3$	156,18	145–147/760	0,9410*	1,4328*
Триэтилортопропионат $C_2H_5C(OC_2H_5)_3$	176,25	161/760	–	1,4000*
Триметилортофенилацетат $C_6H_5CH_2C(OCH_3)_3$	196,24	72–76/0,5	–	1,4948*
Триметилортобензоат $C_6H_5C(OCH_3)_3$	182,21	114–115/25	1,0637*	1,4858*

* При 25 °С. ** Т. пл. –5,5 °С.

ИК спектры О. имеют характеристич. полосы при 1000–1200 $см^{-1}$ (C—O).

В отличие от эфиров карбоновых к-т О. устойчивы к действию оснований. В кислых р-рах гидролизуются с образованием сложных эфиров, спиртов и к-т, напр.:

$$R'C(OR)_3 \xrightarrow{H_2O} R'C(O)OR \xrightleftharpoons{H_2O} R'COOH + ROH$$

$$C(OR)_4 \xrightarrow{H_2O} (RO)_2CO \xrightarrow{H_2O} 2ROH + CO_2$$

О. алкилируют при нагр. карбоновые к-ты, фенолы и нек-рые спирты.

Способность О. к р-циям обмена эфирных групп используют для синтеза ацеталей альдегидов и кетонов. При взаимодействии О. с реактивами Гриньяра образуются ацетали и простые эфиры с вторичными и третичными радикалами, напр.:

$$R'C(OR)_3 \xrightarrow{R''MgX} R'R''C(OR)_2 \xrightarrow{R''MgX} R''_2C(R')OR$$

$$C(OR)_4 \xrightarrow{R''MgX} R''C(OR)_3 \xrightarrow{R''MgX} R''_2C(OR)_2 \xrightarrow{R''MgX} R''_3COR$$

Ацетали получают также взаимодействием О. с альдегидами или кетонами в присут. к-т, напр.:

$$R'C(OR)_3 + R''C(O)R''' \overset{H^+}{\rightleftarrows} R'COOR + R''C(OR)_2R'''$$

О. легко конденсируются с соед., содержащими активир. метиленовую группу, напр.:

$$R'C(OR)_3 + CH_2XY \xrightarrow{-} ROC(R')=CXY + 2ROH$$

X и Y = CN, NO_2 и др.

При взаимодействии О. с гетероциклическими метилен-содержащими катионами образуются цианиновые красители.

О. карбоновых к-т получают взаимод. тригалогеналканов с алкоголятами щелочных металлов (*Вильямсона синтез*); для получения О. угольной к-ты используют CCl_4 или хлорпикрин, напр.:

$$HCCl_3 + 3C_2H_5ONa \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$$
$$CCl_3NO_2 + 4RONa \rightarrow C(OR)_4 + 3NaCl + NaNO_2$$

О. образуются при действии HCl на нитрилы к-т в избытке спирта (промежуточно образуются гидрохлориды иминоэфиров, к-рые также м. б. использованы для синтеза О.):

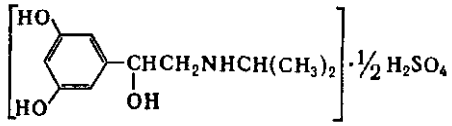
$$RCN \xrightarrow{HCl} RC(Cl)=NH \xrightarrow{R'OH} RC(OR')=\overset{+}{N}H_2\overset{-}{Cl} \rightarrow$$
$$\xrightarrow{2ROH} RC(OR')_3$$

О. применяют для получения ацеталей альдегидов и кетонов, цианиновых красителей, сенсибилизаторов, люминофоров, лекарств, а также в качестве компонентов катализаторов полимеризации; входят в состав ароматич. эссенций.

Лит.: Ортоэфиры в органическом синтезе. Ростов-н/Д., 1976; Павлова Л. А., Давидович Ю. А., Рогожин С. В., «Успехи химии», 1986, т. 55, в. 11, с. 1803–33; De Wolfe R. H., Carboxylic ortho acid derivatives, N. Y.- L., 1970.

А. М. Рыжиков.

ОРЦИПРЕНАЛИ́НА СУЛЬФА́Т [сульфат 1-(3,5-дигидроксифенил-2-(изопропиламино)этанола, алупент, астмопент, сульфат метапротеренола], бесцв. кристаллы; т. пл. 202–



203 °С; хорошо раств. в воде и этаноле. Получают гидрированием 3,4-дигидрокси-ω-изопропиламиноацетофенона в присут. Ni-Ренея с послед. выделением продукта из этанола при добавлении H_2SO_4.

О. с.– стимулятор β-адренергич. рецепторов с преимуществ. влиянием на подтип β_2-адренорецепторов, локализованных в бронхиальной мускулатуре; понижает тонус бронхов. Применяют для профилактики и купирования бронхоспастич. синдрома при разл. бронхолегочных заболеваниях.

Г. Я. Шварц.

ОСА́ДОЧНАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ (ОХ), разновидность жидкостной хроматографии, основанная на разл. р-римости осадков, образующихся при взаимод. компонентов анализируемой смеси в подвижной фазе с реагентом-осадителем, к-рый в смеси с носителем составляет неподвижную фазу. Напр., при разделении галогенид-ионов реагентом-осадителем служит соль серебра. В качестве носителя используют дисперсное в-во (в частности, Al_2O_3, силикагель, целлюлозу, крахмал, уголь, иониты) или фильтровальную бумагу, а в качестве подвижной фазы – чистый р-ритель или р-р, в к-ром р-римость осадков разного состава различна (напр., р-р к-ты или щелочи). Разделение смеси в ОХ происходит в результате многократного повторения актов образования и растворения осадков; скорость перемещения осадков пропорциональна их р-римости в данном элюенте и определяется произведением активностей образующихся малорастворимых соединений. Хроматограммой в ОХ называют картину распределения хроматографич. зон по слою неподвижной фазы после завершения разделения.

Различают колоночную и плоскостную ОХ. В первом случае анализируемый р-р вводят в колонку, наполненную смесью носителя и осадителя. Выделяют капиллярную ОХ, в к-рой смесью носителя и осадителя заполняют капилляр, запаянный с одного конца; при анализе капилляр открытым концом погружают в анализируемый р-р. К плоскостной ОХ относят бумажную (ОБХ) и тонкослойную (ОТСХ). В ОБХ используют пропитанную осадителем фильтровальную бумагу. В ОТСХ суспензией носителя и осадителя покрывают стеклянную или металлич. пластинку; полученный слой высушивают на воздухе или в сушильном шкафу. На пластинку или фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого р-ра объемом 1–10 мкл; край пластинки (бумаги) погружают в р-ритель, к-рый перемещается вдоль неподвижной фазы под действием капиллярных сил. В плоскостной ОХ возможно разделение сразу неск. смесей; для увеличения эффективности используют многократное элюирование в том же или перпендикулярном направлении, тем же или др. р-рителем.

В т. наз. диффузионной ОХ неподвижной фазой служит гель желатины или агар-агара, в к-рый заранее введен осадитель. Анализируемый р-р вносят в чашку Петри (плоскостной вариант) или в пробирку (колоночный вариант) с застывшим гелем; разделение осуществляется благодаря диффузии.

После завершения хроматографич. процесса устанавливают положение зон на хроматограмме разл. способом, напр. опрыскиванием окрашивающими реагентами или облучением УФ светом. Идентификацию компонентов смеси проводят по окраске зон или по величине R_f, к-рая равна отношению пути, пройденного компонентом, к пути, пройденному элюентом. Кол-во компонента в зоне определяют по высоте или объему зоны в колоночной ОХ, по площади пятна или интенсивности его окрашивания – в плоскостной. Для количеств. анализа применяют также разновидность плоскостной ОХ – т. наз. пиковую ОХ, в к-рой хроматографич. зона проявляется на плоскости в форме пика; тогда кол-во в-ва в зоне пропорционально высоте или площади этого пика.

ОХ применяют для анализа неорг. (в т. ч. катионов переходных, редкоземельных и рассеянных элементов, галогенидов, роданидов) и орг. в-в, образующих с осадителем или элюентом осадки разл. р-римости, а также для определения р-римости в-в в разл. средах.

Метод предложен Е. Н. Гапоном в 1948.

Лит.: Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М., Осадочная хроматография, М., 1963; Ольшанова К. М., Копылова В. Д., «Ж. аналит. химии», 1972, т. 27, в. 5, с. 940–47.

В. Д. Копылова.

ОСАЖДЕ́НИЕ, выделение в виде твердого осадка из газа (пара), р-ра или расплава одного или неск. компонентов. Для этого создают условия, когда система из исходного устойчивого состояния переходит в неустойчивое и в ней происходит образование твердой фазы (см. *Зарождение новой фазы*). О. из пара (десублимация) достигается понижением т-ры (напр., при охлаждении паров иода возникают кристаллы иода) или хим. превращ. паров, к к-рому приводят нагревание, воздействие радиации и т. д. Так, при перегревании паров белого фосфора образуется осадок красного фосфора; при нагр. паров летучих β-дикетонатов металлов в присут. O_2 осаждаются пленки твердых оксидов металлов.

О. твердой фазы из р-ров можно добиться разл. способами: понижением т-ры насыщ. р-ра, удалением р-рителя выпариванием (часто в вакууме), изменением кислотности среды, состава р-рителя, напр. добавлением к полярному р-рителю (воде) менее полярного (ацетон или этанол). Последний процесс часто называют *высаливанием*. Широко применяют для О. разл. хим. реагенты-осадители, взаимодействующие с выделяемыми элементами с образованием малорастворимых соед., к-рые выпадают в осадок. Напр., при добавлении р-ра $BaCl_2$ к р-ру, содержащему серу в виде SO_4^{2-}, образуется осадок $BaSO_4$. Для выделения осадков из расплавов последние обычно охлаждают.

Работа образования зародышей кристаллов в гомог. системе довольно велика, и формирование твердой фазы облегчается на готовой пов-сти твердых частиц (см. *Кристаллизация*). Поэтому для ускорения О. в пересыщенные пар и р-р

или переохлажденный расплав часто вводят затравку – высокодисперсные твердые частицы осаждаемого или др. в-ва. Особенно эффективно использование затравок в вязких р-рах. Образование осадка может сопровождаться *соосаждением* – частичным захватом к.-л. компонента р-ра.

После О. из водных р-ров образующемуся высокодисперсному осадку перед отделением часто дают возможность «созреть», т. е. выдерживают осадок в том же (маточном) р-ре, иногда при нагревании. При этом в результате т. наз. оствальдова созревания, обусловленного различием в р-римости мелких и крупных частиц, агрегации и др. процессов, происходит укрупнение частиц осадка, удаляются соосажденные примеси, улучшается фильтруемость. Св-ва образующихся осадков удается изменять в широких пределах благодаря введению в р-р разл. добавок (ПАВ и др.), изменению т-ры или скорости перемешивания и др. факторам. Так, варьированием условий осаждения $BaSO_4$ из водных р-ров удается увеличить уд. пов-сть осадка от ~0,1 до ~10 $м^2/г$ и более, изменить морфологию частиц осадка, модифицировать поверхностные св-ва последнего. Образовавшийся осадок, как правило, оседает на дно сосуда под действием силы тяжести. Если осадок мелкодисперсный, для облегчения его отделения от маточного р-ра применяют *центрифугирование*.

Для разделения жидкой и твердой фаз применяют разл. способы, в частности фильтрование – пропускание р-ра с осадком через пористый материал (фильтровальную бумагу, стеклянный фильтр) иногда под действием вакуума; декантацию – слив жидкой фазы. Выделение твердой фазы из запыленных газов наз. *пылеулавливанием*.

Широкое применение находит *электроосаждение* – О. в результате электролиза при пропускании через р-р (расплав) электрич. тока. Путем электроосаждения выделяют из р-ров мн. металлы, в частности Ag, Cu, Ni. Др. тип электрохим. осаждения, иногда называемый цементацией, – выделение менее активного металла на пов-сти более активного без пропускания тока (напр., Cu из р-ров ее солей осаждается на пов-сти железа).

Разл. виды О. находят широкое применение в химии при обнаружении хим. элементов по характерному осадку (см., в частности, *Микрокристаллоскопия*) и при количеств. определении в-в (см. *Гравиметрия*), для удаления мешающих определению компонентов и для выделения примесей соосаждением, при очистке солей перекристаллизацией, для получения пленок, а также в хим. пром-сти для разделения фаз.

В последнем случае под О. понимают мех. отделение взвешенных частиц от жидкости в суспензии под действием силы тяжести. Эти процессы наз. также седиментацией, оседанием, отстаиванием, сгущением (если О. проводят с целью получения плотного осадка) или осветлением (если получают чистые жидкости). При сгущении и осветлении часто дополнительно применяют фильтрование.

Необходимым условием О. является существование разности плотностей Δ дисперсной фазы и дисперсионной среды, т. е. седиментац. неустойчивость (для грубодисперсных систем). Для высокодисперсных систем разработан критерий седиментации, к-рый определяется гл. обр. энтропией, а также т-рой и др. факторами. Установлено, что энтропия выше при протекании О. в потоке, а не в неподвижной жидкости. Если критерий седиментации меньше критич. величины, О. не происходит и устанавливается седиментац. равновесие, при к-ром дисперсные частицы распределяются по высоте слоя по определенному закону. При О. концентрир. суспензий крупные частицы при падении увлекают за собой более мелкие, что ведет к укрупнению частиц осадка (ортокинетич. коагуляция).

Скорость О. зависит от физ. св-в дисперсной и дисперсионной фаз, концентрации дисперсной фазы, т-ры. Скорость О. v отдельной сферич. частицы описывается ур-нием Стокса: $v = d^2\Delta g/18\mu$, где d – диаметр частицы, Δ – разность плотностей твердой (ρ_s) и жидкой (ρ_f) фаз, μ – динамич. вязкость жидкой фазы, g – ускорение своб. падения. Ур-ние Стокса применимо лишь к строго ламинарному режиму движения частицы, когда число Рейнольдса $Re < 1{,}6$, и не учитывает ортокинетич. коагуляцию, поверхностные явления, влияние изменения концентрации твердой фазы, роль стенок сосуда и др. факторы.

О. монодисперсных систем характеризуют гидравлич. крупностью частиц, численно равной экспериментально установленной скорости их оседания. В случае полидисперсных систем пользуются среднеквадратичным радиусом частиц или их средним гидравлич. размером, к-рые также определяют опытным путем.

При О. под действием силы тяжести в камере различают три зоны с разл. скоростями О.: в зоне своб. падения частиц она постоянна, затем в переходной зоне уменьшается и, наконец, в зоне уплотнения резко падает до нуля.

В случае полидисперсных суспензий при невысоких концентрациях осадки образуются в виде слоев – в ниж. слое самые крупные, а затем более мелкие частицы. Это явление используют в процессах отмучивания, т. е. классификации (разделения) твердых дисперсных частиц по их плотности или размеру, для чего осадок неск. раз перемешивают с дисперсионной средой и отстаивают в течение разл. промежутков времени.

Вид образующегося осадка определяется физ. характеристиками дисперсной системы и условиями О. В случае грубодисперсных систем осадок получается плотным. Рыхлые гелеобразные осадки образуются при О. полидисперсных суспензий тонко измельченных лиофильных в-в. «Консолидация» осадков в ряде случаев связана с прекращением броуновского движения частиц дисперсной фазы, что сопровождается образованием пространств. структуры осадка с участием дисперсионной среды и изменением энтропии. При этом большую роль играет форма частиц. Иногда для ускорения О. в суспензию добавляют флокулянты – спец. в-ва (обычно высокомол.), вызывающие образование хлопьевидных частиц – флокул.

В пром-сти О. осуществляют с помощью отстойников (иногда наз. также сгустителями или осветлителями), к-рые бывают периодического и непрерывного действия. Продолжительность τ пребывания суспензии в отстойнике должна быть равна или больше времени осаждения частицы. Если используется отстойник с площадью поперечного сечения F и рабочей высотой h, то рабочий объем отстойника $W = Fh$, а $\tau = h/v$: часовая производительность $V = W/\tau = Fv$. Следовательно, для увеличения производительности отстойника надо увеличить пов-сть, на к-рую оседает осадок, для чего и применяют наклонные перегородки (полки). При этом на О. высокодисперсных суспензий может также влиять броуновское движение частиц, в одних случаях ухудшая эффективность разделения, в других – способствуя захвату частиц обеими пов-стями полок.

В ряде случаев необходимо производить О. двухфазных и многофазных систем. Для оценки эффективности этого процесса можно пользоваться след. правилом. В случае О. частиц, равномерно распределенных по высоте слоя и не участвующих в броуновском движении и коагуляции, массовая доля дисперсных фаз в осадке не м. б. больше произведения среднемассовой скорости седиментации частиц дисперсной фазы на отношение τ/h (для периодически действующих отстойников) или на отношение горизонтальной проекции суммарной пов-сти осаждения к объему отстойника (для непрерывнодействующих отстойников). Процессы О. различаются в зависимости от конструкции отстойника и характера обрабатываемой жидкости.

По направлению движения потока суспензии отстойники делятся на радиальные, горизонтальные, вертикальные и наклонные, или тонкослойные. В радиальных отстойниках суспензия подается в центр аппарата и движется к периферии. В горизонтальных – она загружается с одного конца аппарата и передвигается вдоль него. В вертикальных – суспензия подается снизу и поднимается вверх, причем скорость восходящего потока должна быть меньше ско-

рости оседания твердых частиц (иногда для ускорения О. исходную смесь подают под слой сгущающегося осадка). В наклонных О. осуществляется в пакетах пластин (или труб), наклоненных под углом 45–60°.

Процессы О. осложняются при турбулентном потоке разделяемой суспензии, к-рый часто наблюдается в вертикальных отстойниках, а также в горизонтальных при Re > 500. В этом случае траектории движения частиц искривляются, жидкость перемещивается, что способствует переносу твердых частиц и их транспортированию во взвешенном состоянии на значит. расстояния.

Эффективность отстаивания суспензий существенно повышается при ламинарном режиме течения, к-рый обеспечивается соответствующей скоростью подачи жидкости, так и применением перегородок (горизонтальных, наклонных или вертикальных).

На рис. 1 изображен радиальный отстойник-смолоуловитель, применяемый на коксохим. заводах для очистки сточных вод, содержащих смолы и масла. Всплывающая на

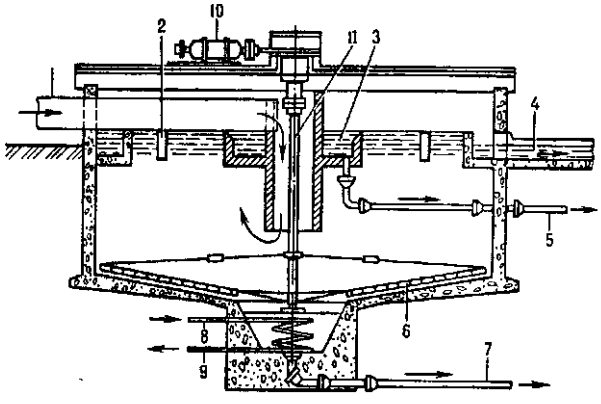


Рис. 1 Отстойник-смолоуловитель: 1 подводящий лоток, 2 плавающая доска; 3 – сборник легкой фазы, 4 - лоток для отвода очищенной воды; 5, 7 отводы соотв. легких и тяжелых фаз; 6 – скребки; 8 – подача пара, 9 – отвод конденсата; 10 – электромотор; 11 – вал скребкового механизма.

пов-сть жидкости легкая фаза (масла) перетекает в сборник 3, откуда откачивается насосом. Плавающие доски 2 служат ограничителями, предотвращающими перетекание легкой фазы из одной части отстойника в другую. Скребки 6 перемещают осадок к отводу 7.

На рис. 2 приведена схема наклонного многополочного сгустителя для осветления высококонцентрир. сточных вод

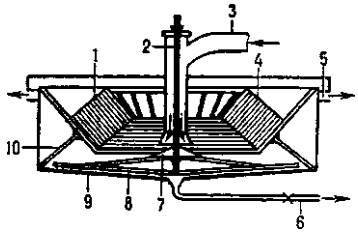


Рис 2 Многополочный сгуститель: 1 – бортик, 2 – вал скребкового механизма; 3 – трубопровод для подачи сточной воды; 4 – многополочный блок; 5 – лоток для отвода осветленной воды; 6 – трубопровод для отвода сгущенного концентрата; 7 – рассекатель потока воды, 8 - скребковый механизм, 9 – коническое днище; 10 – подкос для поддержки многополочного блока

обогатит. фабрик цветной металлургии и сгущения продуктов обогащения. Сточные воды, содержащие взвешенных в-в 20–60 г/л, поступают через центр. трубу в зону О. и затем в зону тонкослойного О. Жидкая фаза после отстаивания переливается в периферийный лоток 5, а осадок скребковым механизмом 8 подается к центру отстойника, откуда отводится через трубопровод 6 для дальнейшей обработки.

На рис. 3 приведена схема горизонтального отстойника для выделения оседающих и всплывающих примесей из производств. сточных вод заводов синтетич. каучука. Он представляет собой прямоугольный железобетонный проточный резервуар. Сточные воды через камеру 1 распределяются по четырем секциям. Механизм для стребания осадка представляет собой транспортер 4 со скребками, работающий по типу эскалатора. В конце отстойной части расположен лоток для приема осветленной воды. Добавляемый для очистки воды «активный» ил с бактериями (уничтожающими орг. примеси) задерживается в спец. отстойниках – иловых колодцах 2. По сравнению с круглыми, прямоугольные горизонтальные отстойники занимают меньшую площадь и быстрее удаляют осадок.

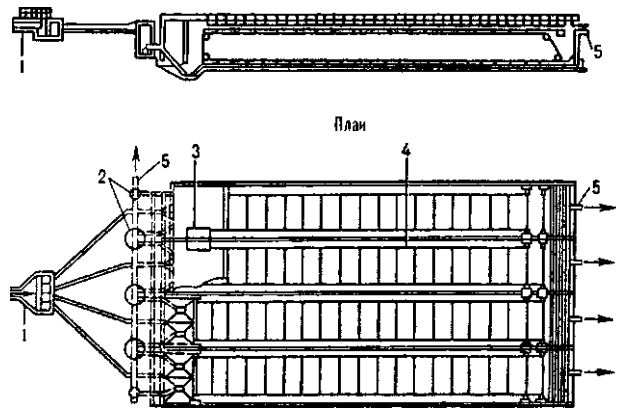


Рис 3 Горизонтальный отстойник: 1 - распределительная камера; 2 иловые колодцы, 3 электропривод; 4 - скребковые транспортеры; 5 – отводящие трубопроводы

В хим. пром-сти отстойники применяют для отделения значит. части жидкой фазы суспензий перед фильтрацией, для промывки осадков методом декантации, улавливания из сточных вод ценных или вредных продуктов, для разделения по крупности зерен твердой фазы суспензий при мокром помоле и замкнутом цикле, для отделения примесей или крупных зерен при отмучивании дисперсных систем.

Лит · Кутепов А. М., Соколов Н В, «Теоретические основы химической технологии», 1981, т. 15, № 1, с 135-37; Очистка производственных сточных вод, М, 1985, Соколов Н В., «Хим пром-сть», 1987, № 4. с. 39–40 (231–232).

В И Соколов, С.С. Бердоносов.

ОСВЕТИ́ТЕЛЬНЫЕ СОСТА́ВЫ, пиротехн. составы, применяемые для снаряжения осветит. элементов, предназначенных для освещения больших участков местности. Представляют собой смеси горючего (обычно порошка Mg или Al, а также их сплавов) с окислителями (обычно нитратами Na и Ba), небольшим кол-вом связующих (смола, парафин, стеарин, олифа) и др. добавок. Суммарное кол-во окислителя и горючего в О.с. обычно составляет 85–90%, кол-во горючего в нек-рых О.с.–до 70%.

Ниже приведены составы нек-рых О.с.: Mg (или сплав Al с Mg), $Ba(NO_3)_2$, парафин; Mg, $NaNO_3$, орг. связующее (эпоксидные и ненасыщ. полиэфирные смолы и др.); Mg, $NaNO_3$, полиэфирная смола на основе фталевой или маленновой к-ты и пропиленгликоля (т. наз. ламинак); Al (пудра или порошок), $Ba(NO_3)_2$, сера, вазелин. Теплота сгорания О.с. 6,3–8,4 кДж/г, т-ра горения 2500–3000 °С.

Изготовляют О.с. в спец. смесителях. Перед смешением исходные материалы измельчают, сушат и просеивают. Готовую смесь прессуют в картонные и металлич. оболочки, получая цилиндрич. шашки (факелы); диаметр факелов 20–500 мм. В последнее время с появлением маловязких смол, в т. ч. полиэфирных и эпоксидных, оболочку факелов заполняют литьем с послед. отверждением смолы. О.с., приме-

няемые для проведения ночных аэрофотосъемок, используют в порошкообразном виде. Готовый осветит. элемент представляет собой оболочку, в к-рую помимо основного О. с. запрессовывают воспламенит. состав.

При горении факел образует яркое белое или желтовато-белое пламя. Сила света пламени зависит от скорости горения О. с., т-ры пламени, а также от состава и св-в продуктов горения и колеблется для разных изделий в пределах 10^4–10^7 кд; продолжительность свечения от 8 с до 8 мин. Сила света используемых при аэрофотосъемках О. с. достигает сотен млн. кд при продолжительности свечения ~0,1 с. О. с. часто характеризуют также уд. значением силы света (т. наз. светосумма), величина к-рой $L_0 \geqslant 40 \cdot 10^3$ кд/г. Скорость горения прессованных О. с. составляет 0,5–1,0 мм/с и зависит от степени уплотнения заряда и давления окружающей среды; при пониж. давлениях (горение на больших высотах) скорость горения и сила света пламени снижаются. Излучение пламени О. с.– гл. обр. тепловое (раскаленные частицы MgO и Al_2O_3), частично люминесцентное.

Применяют О. с. для снаряжения осветит. авиабомб, ракет, снарядов, мин, патронов и др., а также фотоавиабомб и фотопатронов для ночной съемки.

Лит. Шидловский А. А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973; Ellern H., Military and civilian pyrotechnics, N.Y., 1968; Brauer K. O., Handbook of pyrotechnics, N.Y., 1974; Mc Lain J. H., Pyrotechnics, Phil., 1980.

Н. А. Силин.

ОСВЕТЛЕ́НИЕ, см. *Осаждение.*

ОСЛАБЛЕ́НИЕ ФОТОГРАФИ́ЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕ́НИЯ, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

ОСМИЙ (от греч. osmḗ – запах; лат. Osmium) Os, хим. элемент VIII гр. периодич. системы; ат.н. 76, ат.м. 190,2; относится к *платиновым металлам*. В природе семь стабильных изотопов: ^{184}Os (0,018%), ^{186}Os (1,59%), ^{187}Os (1,64%), ^{188}Os (13,3%), ^{189}Os (16,1%), ^{190}Os (26,4%), ^{192}Os (41,1%). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5d^66s^2$; степени окисления +4, +6, +8 (наиб. характерны), +1, +3, +5; энергии ионизации $Os^0 \rightarrow Os^+ \rightarrow Os^{2+}$ 8,5 эВ, 17 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,1; сродство к электрону 1,44 эВ; атомный радиус 0,135 нм, ионные радиусы (в скобках приведены координац. числа) для Os^{4+} 0,077 нм (6), Os^{5+} 0,072 нм (6), Os^{6+} 0,069 нм (6), Os^{7+} 0,067 нм (6), Os^{8+} 0,053 нм (4).

Содержание О. в земной коре $5 \cdot 10^{-6}$ % по массе. Относится к редким и рассеянным элементам. Оси. минералы О.: прир. сплавы Os и Ir – осмистый иридий (невьянскит и сысертскит); кроме Os и Ir они содержат еще неск. минералообразующих элементов и относятся к классу твердых р-ров. О. встречается также в виде соед. с S и As (эрлихманит, осмиевый лаурит, осарсит). В качестве изоморфной примеси входит в состав халькопирита, пирротина, пентландита, кубанита, магнетита. Извлекают О. из руд медно-никелевых и медно-молибденовых месторождений.

Свойства. О.– блестящий серебристо-голубоватый металл, твердый. Кристаллич. решетка гексагональная типа Mg, $a = 0{,}27353$ нм, $c = 0{,}43191$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; т. пл. 3027 °С, т. кип. 5027 °С; плотн. 22,61 г/см^3; C_p^0 24,7 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 31,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 747,4 кДж/моль; S^0_{298} 32,6 Дж/(моль·К); давление пара 2,59 Па (3000 °С), 133 Па (3240 °С), 1,33 кПа (3640 °С), 13,3 кПа (4110 °С); температурный коэф. линейного расширения $5 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (298 К); теплопроводность 0,61 Вт/(см·К); ρ 9,5 мкОм·см (20 °С), температурный коэф. ρ $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$; γ жидкого О. 0,025 Н/см; парамагнетик, магн. восприимчивость $+9{,}9 \cdot 10^{-6}$; т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 0,66 К; твердость по Виккерсу 3–4 ГПа, по Моосу 7; модуль нормальной упругости 56,7 ГПа; модуль сдвига 22 ГПа.

Тонко измельченный порошок О. медленно окисляется на воздухе до OsO_4 при комнатной т-ре, может на воздухе гореть при нагревании. В компактном состоянии О. устойчив к окислению до 400 °С. Компактный О. не раств. в горячей соляной к-те и кипящей царской водке. Мелкодисперсный О. окисляется HNO_3 и кипящей H_2SO_4 до OsO_4, при нагр. реагирует с F_2, Cl_2, P, Se, Te и др. Металлич. Os м. б. переведен в р-р сплавлением со щелочами в присут. окислителей, при этом образуются соли неустойчивой в своб. состоянии осмиевой к-ты H_2OsO_4 – осматы(VI). При взаимод. OsO_4 с КОН в присут. этанола либо р-цией с KNO_2 получают также осмат(VI) $K_2[OsO_2(OH)_4]$, или $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$. Осматы(VI) восстанавливаются этанолом до гидроксида $Os(OH)_4$ (черного цвета), к-рый в атмосфере N_2 обезвоживается до диоксида OsO_2. Известны пересматы $M_2[OsO_4X_2]$, где X = OH, F, образующиеся при взаимод. р-ра OsO_4 с конц. р-ром щелочи.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ

Показатель	OsO_4	OsF_6	$OsCl_4$	OsS_2
Цвет	Светло-желтый	Желтый	Красно-коричневый	Черный
Сингония	Моноклинная*	Кубич.		Кубич.
Т. пл., °С	41	33,4	450	Разлагается
Т. кип., °С	131	47,5	650***	
Плотн., г/см^3	4,906 (22 °С)			9,47
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−380,8		255	144,2
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	14,3	6,7		
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	37,2**	27,6		

* $a = 0{,}9379$ нм, $b = 0{,}415$ нм, $c = 0{,}8632$ нм. ** $\Delta H^0_{возг}$ 57,5 кДж/моль. *** Т-ра возгонки.

Тетраоксид OsO_4 обладает резким неприятным запахом; ΔG^0_{298} −302,2 кДж/моль; S^0_{298} 137 Дж/(моль·К) (см. также табл.); давление пара 66,5 Па (0 °С), 532 Па (23 °С), 27,3 кПа (91 °С); р-римость (г в 100 г): в воде 5,7 (10 °С), 6,23 (25 °С), в CCl_4 – 250 (20 °С); раств. в этаноле, диэтиловом эфире, водном NH_3; взаимод. со щелочами с образованием красно-бурых р-ров: $OsO_4 + NaOH \rightarrow Na_2[OsO_4(OH)_2]$; сильный окислитель; получают при нагр. металлического О. на воздухе, а также окислением соединений О. в низших степенях окисления; окислитель в орг. синтезе, катализатор в р-циях гидроксилирования; благодаря легкости восстановления OsO_4 орг. соединениями до OsO_2 или до Os разб. водные р-ры OsO_4 используют для окраски биол. препаратов; токсичен, действует на слизистые оболочки глаз, носа и рта, ПДК 0,002 мг/м^3.

Диоксид OsO_2 известен в трех формах: черный OsO_2, пирофорный, получают обезвоживанием дигидрата при 125 °С; черный реакционноспособный OsO_2 образуется при обезвоживании $OsO_2 \cdot 2H_2O$ при 200 °С; коричневая форма, нерастворимая в к-тах и щелочах, получается при т-ре выше 400 °С. Коричневый OsO_2 – кристаллы тетрагон. сингонии ($a = 0{,}450$ нм, $c = 0{,}319$ нм); S^0_{298} 71 Дж/(моль·К); получают термич. диссоциацией осмата калия $K[OsO_3N]$, прокаливанием смеси $K_2[OsCl_6]$ и Na_2CO_3, электролизом р-ра OsO_4 в р-ре КОН, восстановлением OsO_4 гремучим газом, взаимодействием О. с OsO_4.

В газовой фазе существуют моноокисд OsO [C_p^0 31,8 Дж/(моль·К), S^0_{298} 254 Дж/(моль·К)] и триоксид OsO_3 ($\Delta H^0_{обр}$ −280 кДж/моль).

Дисульфид OsS_2 (минерал эрлихманит) не раств. в воде, слабых к-тах и р-рах щелочей, конц. HNO_3, H_2O_2, $HClO_4$, разлагается царской водкой; получают из простых в-в при 600 °С в вакууме, взаимод. H_2S с $K_2[OsCl_6]$; промежут. продукт при пиро- и гидрометаллургич. получении О.

Гексафторид OsF_6 гидролизуется водой; получают из простых в-в при 250–300 °С; применяют для легирования осмием W, получаемого восстановлением WF_6. Тетрахлорид $OsCl_4$ гигроскопичен, гидролизуется водой и соляной к-той; получают из простых в-в при 650–700 °С.

Получение. Сырьевые источники О.– сульфидные медно-никелевые и медно-молибденовые платиносодержащие руды

[содержание О. составляет $(0,7–0,9)\cdot10^{-4}$% по массе]. Один из крупнейших поставщиков О.– ЮАР. О. и др. платиноиды концентрируются в шламах электролитич. рафинирования Cu и Ni. Из шламов получают концентрат платиновых металлов, содержащий 0,1% О. по массе. Для выделения О. концентрат прокаливают на воздухе при 800–900 °С. Газовая фаза, содержащая OsO_4, SO_2 и SeO_2, поглощается 10%-ным р-ром NaOH. Р-р нейтрализуют до pH 8 и затем действием SO_2 получают осадок (2–3% О. по массе), содержащий $Na_8[Os(SO_3)_6]$. Осадок обрабатывают H_2SO_4 для удаления SO_2, а затем окислителем (напр., Cl_2 в присут. NaOH). Образовавшийся OsO_4 отгоняют, поглощая его пары 20%-ным р-ром щелочи (содержание О. в р-ре ~60 г/л). Этот р-р обрабатывают метанолом для восстановления образовавшегося пересмата до осмата, а затем насыщ. р-ром KOH и осаждают $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Полученную соль восстанавливают H_2 в автоклаве в присут. соляной к-ты при 120 °С и получают металлический О. в виде губки. Осмиевую губку сушат при 90 °С в атмосфере H_2, затем прокаливают при 930 °С и измельчают в тонкий порошок (содержание О. 99,98%, примеси – Fe, Ni, Si).

По др. схеме щелочной р-р OsO_4 обрабатывают NH_4Cl и получают соль Фреми $[OsO_2(NH_4)_4]Cl_2$. Ее сушат, прокаливают в атмосфере H_2 при 700–800 °С и получают О. в виде губки, к-рую затем измельчают и обрабатывают для удаления примесей фтористоводородной к-той. Получают О. 99,95%-ной чистоты.

Применение. О.– компонент сверхтвердых и износостойких сплавов с Ir (опорные штифты, вращающиеся оси точных приборов, прецизионные малые контакты и др.), с Ir и Ru (шарики перьев авторучек), с W и Mo (катоды термоионных диодов), с Pd (электрич. контакты); компонент композиц. материала (F Co Ni, электрич. контакты).

О. открыл С. Теннант в 1804.

Лит. Металлургия осмия, А.-А., 1981. См. также лит. при ст. *Платиновые металлы*.

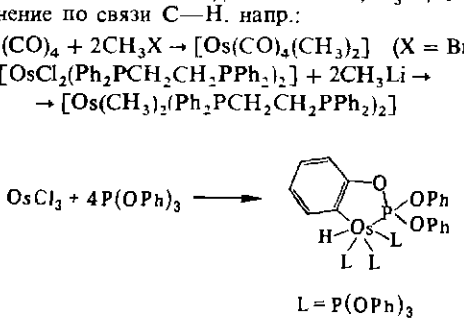
А. М. Орлов

ОСМИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Os—C. Известны О. с. для Os(0) и Os(II) с координац. числами 5 и 6. Связь Os с орг. лигандом осуществляется по σ- и π-типу. О. с. более устойчивы, чем соответствующие соед. Fe и Ru, что обусловлено большой прочностью связей Os—C и Os—Os. Большинство О. с. синтезированы на основе OsO_4, $OsCl_3$, $Os(CO)_5$, $Os_3(CO)_{12}$ и их производных.

Осн. методы синтеза О. с., содержащих σ-связь Os—C: взаимод. карбонилатов Os с алкилгалогенидами или алкилсульфонатами либо галогенидов Os с RLi, R_3Al; окислит. присоединение по связи C—H, напр.:

$$Na_2Os(CO)_4 + 2CH_3X \rightarrow [Os(CO)_4(CH_3)_2] \quad (X = Br, I)$$

$$[OsCl_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2] + 2CH_3Li \rightarrow$$
$$\rightarrow [Os(CH_3)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$$



L = P(OPh)$_3$

Из др. методов получения σ-комплексов используют внедрение олефина по связи Os—H, протонирование или метилирование формальдегидных и тиоформальдегидных комплексов, присоединение HCl к винилиденовым комплексам Os.

η^2-Тио-, η^2-селено- и η^2-теллуроацильные, формильные, тио- и иминоформильные комплексы Os стабильны и хорошо охарактеризованы. Эти соед. м. б. получены окислит. присоединением альдегидов к соед. Os(0) или алкилированием гетероаллилов, напр.:

$$[Os(CO)_2(PPh_3)_3] + CH_2O \rightarrow [Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}CH_2{=}O)]$$

$$[Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}CS_2)] + CH_3I \rightarrow$$
$$\rightarrow [Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}S{=}CSCH_3)^+]I^-$$

Используют также нуклеоф. атаку (напр., CH_3MgBr) по CO-лиганду, присоединение SH^-, SeH^-, TeH^- к хлоркарбеновым лигандам и присоединение S, Se, Te к карбиновым лигандам.

π-Комплексы Os (олефиновые, диеновые, ацетиленовые) немногочисленны. К ним относят соед. типов: $[Os(CO)(NO)(PPh_3)_2(L)]PF_6$ (L – алкен, алкин), $[Os(CO)_4(\eta^2\text{-алкен})]$, $[Os(CO)_3(\eta^4\text{-диен})]$, $[Os(\eta^4\text{-диен})C_6H_6]$, $[Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-алкин})]$. Получают их обычно замещением галогенного, карбонильного и фосфинового лигандов. Олефиновые и диенкарбонильные комплексы можно получить также при УФ облучении $Os_3(CO)_{12}$ в присут. соответствующих непредельных соединений.

Аллильные и циклопентадиенильные О. с. получают из галогенидов Os и аллильных и циклопентадиенильных производных непереходных металлов, напр.:

$$[Os(C_8H_{12})Cl_2]_x + C_3H_5MgBr \rightarrow [Os(C_8H_{12})(\eta\text{-}C_3H_5)_2]$$
$$Os(CO)_3Cl_2 + C_5H_5Na \rightarrow [Os(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)]$$
$$Na_2OsCl_6 + C_5H_5Na \rightarrow [Os(\eta\text{-}C_5H_5)_2]$$

Осмоцен $[Os(C_5H_5)_2]$ значительно менее изучен, чем ферроцен и рутеноцен.

Ареновые комплексы Os получают восстановит. методами, напр.:

$$OsCl_3 + C_6H_6 + Al + AlCl_3 \rightarrow [Os(\eta\text{-}C_6H_6)_2]^{2+}$$

Хорошо изучены трехъядерные комплексы Os, в к-рых орг. лиганд связан с атомами Os многоцентровыми σ- и π-связями. Структура таких комплексов аналогична подобным структурам для *рутенийорганических соединений*. В отличие от Ru π-лиганды в трехъядерных комплексах м. б. связаны и с одним атомом Os. Кластерные О. с. с числом атомов Os ⩾ 4 практически не изучены.

Специфич. особенность $Os_3(CO)_{12}$ – образование кластеров с более высокой нуклеарностью, в частности карбидных, напр.:

$$Os_3(CO)_{12} \xrightarrow{t} Os_5(CO)_{16} + Os_5(CO)_{15}C + Os_6(CO)_{18} +$$
$$+ Os_8(CO)_{23} + Os_8(CO)_{21}C + \ldots$$

Лит.: Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1978, с. 315; Comprehensive organometallic chemistry, v. 4, Oxf. [a. o.], 1982, p. 967–1064.

В. В. Кривых.

ОСМО́Л (смолье), просмоленная древесина хвойных пород (преим. сосны, реже кедра), разделенная на куски и очищенная от коры, грунта и гнили. Наиб. значение имеет пневый О.– естественно просмолившаяся в течение 10–15 лет после рубки леса ядровая часть выкорчеванных пней, включая крупные корни. Получает распространение заготовляемый одновременно с древесиной при рубке леса О., к-рый искусственно просмаливают 1–3 года путем подсочки деревьев, сочетаемой иногда с введением в место ранения стимуляторов смоловыделения (напр., водных р-ров карбатиона).

О. содержит 13% и более смоляных и жирных к-т и их кислородсодержащих производных, 3–5% монотерпенов, терпеновых спиртов и др. О.– сырье гл. обр. для канифольно-экстракц. произ-ва (см. *Лесохимия*), а также для произ-ва скипидара, сосновой смолы пиролизом О. Из 1 т О. обработкой орг. р-рителями (обычно бензином) с послед. переработкой экстракта получают 75–120 кг канифоли, 25–35 кг скипидара и 3–7 кг флотац. масла. Произ-во О. в СССР 464 м^3/год (1989).

Лит.: Гордон Л., Скворцов С., Лисов В., Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд., М., 1988.

И. И. Сластников.

ОСМОМЕ́ТРИЯ (от *осмос* и греч. metréō – измеряю), совокупность методов определения осмотич. давления π. Измерения проводят с помощью приборов – осмометров разл. конструкций. В них р-р (или дисперсионная система) отделен

от чистого р-рителя мембраной, проницаемой для р-рителя (дисперсной среды), но непроницаемой для растворенного в-ва (дисперсной фазы). Измеряют избыточное давление, к-рое должно быть приложено к р-ру, чтобы предотвратить его самопроизвольное разбавление диффундирующим сквозь мембрану р-рителем. В статич. осмометрах непосредственно измеряют это давление после достижения равновесия по высоте столба жидкости, к-рая устанавливается в результате проникновения р-рителя через мембрану в р-р. В динамич. осмометрах измеряют зависимость скорости перехода р-рителя через мембрану от перепада давления по обе ее стороны (т. наз. противодавления p). Скорость движения р-рителя w становится равной нулю при $p = \pi$. Обычно строят графич. зависимость $w = f(p)$ и путем экстраполяции до $w = 0$ находят осмотич. давление.

О. используют при расчетах аппаратов обратного осмоса, но осн. приложение ее состоит в определении мол. массы полимеров. Согласно закону Вант-Гоффа (см. *Осмос*), осмотич. давление равно противодавлению, к-рое нужно создать над идеальным или бесконечно разб. р-ром, чтобы выравнить хим. потенциалы р-рителя в камерах до и после мембраны. Такое давление формально вычисляют по тому же ур-нию, что и давление идеального газа: $\pi V = nRT$, где n - число молей растворенного в-ва, V - объем р-ра, R - газовая постоянная, T абс. т-ра. Это ур-ние можно записать в виде: $\pi/C = RT/M$, где C - концентрация растворенного в-ва, M - его мол. масса. Отклонение от идеальности приводит к зависимости величины π/C от концентрации C. Согласно статистич. теории Флори Хаггинса, для разб. р-ров полимеров справедливо выражение: $\pi/C = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \ldots)$, где A_i - величины, связанные с вириальными коэф., учитывающими двойные, тройные и др. взаимод. молекул; $A_1 = \frac{1}{M}$, $A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho^2}\left(\frac{1}{2} - \mu\right)$, $A_3 = \frac{\rho_1}{3M_1\rho^2}$, где M_1 и M - мол. массы р-рителя и полимера соотв., ρ_1 и ρ - их плотности, μ - константа, характеризующая взаимод. полимера с р-рителем.

Пренебрегая концентрац. членами высших порядков, получим:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho^2}\left(\frac{1}{2} - \mu\right)C,$$

т.е. ур-ние прямой в координатах $\pi/C - C$. Тангенс угла наклона этой прямой равен $RT\rho_1(^1/_2 - \mu)/M_1\rho^2$, что используют для нахождения величины μ.

Для определения мол. массы измеряют осмотич. давление ряда разб. р-ров с разл. концентрацией исследуемого полимера в одном и том же р-рителе и экстраполируют зависимости $\pi/C = f(C)$ до значений $C = 0$. Поскольку полимеры полидисперсны, то найденная мол. масса является усредненной по числу молекул.

При измерениях пользуются как статич., так и динамич. осмометрами. Статич. методы характеризуются относит. большим временем установления равновесия, так что низкомол. примеси успевают равномерно распределиться по обе стороны мембраны и поэтому не оказывают влияния на результаты измерений. Однако возможна адсорбция полимера мембраной, что снижает точность определения мол. массы. При использовании динамич. методов адсорбция полимера мембраной не вносит заметной ошибки, но этот метод требует более сложной аппаратуры и точность его меньше, чем у статич. метода, если р-р содержит низкомол. примеси. Диапазон измеряемых мол. масс с помощью О. составляет 10^3–10^6.

Лит.: Дытнерский Ю. И., Обратный осмос и ультрафильтрация, М., 1978.

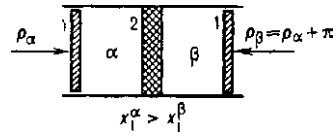
Е. П. Агеев.

ОСМОС (от греч. *ōsmós* - толчок, давление), самопроизвольный перенос в-ва через полупроницаемую мембрану, разделяющую два р-ра разл. концентрации или чистый р-ритель и р-р. Наиб. часто происходит переход р-рителя через полупроницаемую мембрану, не пропускающую растворенное в-во. Самопроизвольный массоперенос возникает в результате того, что хим. потенциал р-рителя уменьшается при увеличении концентрации растворенного в-ва.

Рассмотрим два объема α и β бинарного р-ра (см. рис.), разделенных полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы р-рителя (компонент 1) и не пропускающей молекулы растворенного в-ва (компонент 2). Если т-ра T и давление p по обе стороны перегородки одинаковы ($T_\alpha = T_\beta$, $p_\alpha = p_\beta$), а молярные доли различны ($x_1^\alpha > x_1^\beta$), то $\mu_1^\alpha(T, p, x_1^\alpha) > \mu_1^\beta(T, p, x_1^\beta)$. Для идеальных или сильно разбавленных реальных р-ров

$$\mu_1^\alpha = \mu_{01}(T, p) + RT\ln x_1^\alpha; \quad (1)$$

$$\mu_1^\beta = \mu_{01}(T, p) + RT\ln x_1^\beta,$$



Осмотич. равновесие в р-ах: 1 - поршень, с помощью к-рого можно регулировать давление на бинарные р-ры α и β; 2 полупроницаемая перегородка.

где μ_{01} - хим. потенциал чистого р-рителя, R - газовая постоянная. При $\mu_1^\alpha > \mu_1^\beta$ система термодинамически неравновесна и, следовательно, имеет место переход компонента 1 из объема α в объем β до тех пор, пока его молярные доли в обоих объемах не станут одинаковыми. Для того чтобы предотвратить массоперенос и выравнивание концентраций и сохранить первонач. состав обоих р-ров, необходимо выравнить хим. потенциалы компонента 1 по обе стороны перегородки изменением внеш. условий (т-ры, давления, внеш. электрич. поля, если речь идет о р-рах электролитов). В изотермич. условиях для сохранения состава фаз необходимо изменить давление на один из р-ров. Из термодинамики известно, что

$$(\partial\mu_1/\partial p)_{T,x_1} = v_1^*, \quad (2)$$

где v_1^* - парциальный молярный объем р-рителя. Для идеальных или предельно разбавленных реальных р-ров $v_1^* \approx v_{01}$, где v_{01} - молярный объем чистого р-рителя. Знак производной положительный и при увеличении давления, приложенного к р-ру β, хим. потенциал р-рителя будет возрастать. Дополнит. давление $\pi = p_\beta - p_\alpha$, к-рое надо приложить к р-ру β для того, чтобы предотвратить поступление в него р-рителя через полупроницаемую мембрану из р-ра α, наз. осмотич. давлением. При давлении $p_\beta = p_\alpha + \pi$ система находится в термодинамически равновесном состоянии:

$$\mu_{01}(T, p_\alpha) + RT\ln x_1^\alpha = \mu_{01}(T, p_\beta) + RT\ln x_1^\beta. \quad (3)$$

Если $p_\beta - p_\alpha > \pi$, равновесие нарушается и имеет место перенос р-рителя из более концентрир. р-ра в менее концентрированный. Это явление получило назв. обратного осмоса; оно находит широкое практич. применение в *мембранных процессах разделения* в-в.

Для идеальных р-ров зависимость осмотич. давления от состава выражается ур-нием:

$$\pi v_{01} = -RT\ln(x_1^\beta/x_1^\alpha) \text{ или } \pi v_{01} = -RT\ln(p_1^\beta/p_1^\alpha), \quad (4)$$

где p_1^α, p_1^β - парциальные давления р-рителя в фазах α и β. Если фаза α представляет собой чистый р-ритель, т.е. $x_1^\alpha = 1$, то $p_1^\alpha = p_1^0$; ур-ние принимает вид, известный как ур-ние Ван Лаара:

$$\pi v_{01} = -RT\ln x_1 \text{ или } \pi v_{01} = RT\ln(p_1^0/p_1). \quad (5)$$

Из него следует, что осмотич. давление р-ра пропорционально $\ln x_1$. Этой же величине пропорциональны понижение т-ры замерзания и повышение т-ры кипения идеальных р-ров (см. *Рауля закон*), что свидетельствует о связи этих явлений с О.

Если концентрация растворенного в-ва мала, зависимость осмотич. давления от его молярной концентрации c_2 выражается ур-нием Вант-Гоффа:

$$\pi = c_2RT. \quad (6)$$

Это ур-ние обычно используют для расчета осмотич. давления бинарных р-ров недиссоциирующих в-в. Однако лучшее совпадение расчетных значений с экспериментальными в широкой концентрац. области дает ур-ние Ван Лаара (см. табл.). О методах и технике измерения осмотич. давления см. *Осмометрия*.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ САХАРОЗЫ ПРИ 30 °С

Концентрация, моль/л	Осмотич. давление, МПа		
	Эксперим. данные	Расчет по ур-нию Ван Лаара	Расчет по ур-нию Вант-Гоффа
0,10	0,25	0,25	0,24
1,00	2,76	2,78	2,27
2,00	5,91	5,93	3,55
3,00	8,63	8,73	4,57
4,00	14,07	14,03	6,05
5,00	18,97	18,54	6,53

Для разб. р-ров электролитов ур-ние Вант-Гоффа имеет вид:

$$\pi = ic_2RT, \quad (7)$$

где $i = 1 + \alpha'(\nu - 1)$ (α' – степень диссоциации электролита, ν – число ионов, на к-рые распадается молекула электролита). В случае сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, при высоких разбавлениях $\pi = \nu c_2RT$, для р-ра произвольной концентрации $\pi = \nu\Phi c_2RT$, где Φ – практич. осмотич. коэффициент. Он непосредственно связан с коэф. активности $\gamma_\pm$ растворенного в-ва и моляльностью m р-ра электролита соотношением Бьеррума:

$$d[m(1 - \Phi)] + md\ln\gamma_\pm = 0. \quad (8)$$

В интегральной форме соотношение (8) принимает вид:

$$\Phi = 1 + \frac{1}{m}\int_0^m md\ln\gamma_\pm. \quad (9)$$

Это соотношение используют для расчета Φ по данным о $\gamma_\pm$; можно рассчитать Φ и по значениям π.

Наиб. существ. черта всех осмотич. процессов – увеличение объема р-ра. Оно всегда имеет место, если молекулы растворенного в-ва не могут выйти из р-ра, а р-ритель способен проникать в р-р. Это условие можно выполнить даже при отсутствии видимой полупроницаемой перегородки. Напр., если фазы α и β содержат нелетучий компонент и не разделены перегородкой, а находятся под одним колпаком, из-под к-рого откачан воздух, то за счет разности давлений насыщ. пара произойдет «перекачка» р-рителя из р-ра α в р-р β. Такой процесс получил назв. изотермич. перегонки. Др. примером типичного проявления О. без наличия полупроницаемой перегородки является *набухание* в системах полимер – р-ритель.

Осмос в природе. Животные и растит. клетки представляют собой микроскопич. осмотич. системы, поскольку у клетки оболочка или прилегающая к ней плазмолемма обладают св-вами полупроницаемых мембран. Если поместить клетки в дистиллированную воду, происходит набухание, а затем разрыв оболочек (осмотич. шок, или лизис). В р-рах с высокой концентрацией солей наблюдается падение осмотич. давления и коллапс клеток из-за потери воды (плазмолиз). Это явление используют, напр., при консервировании пищ. продуктов путем добавления больших кол-в соли или сахара: микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся нежизнедеятельными.

Р-ры с одинаковым значением осмотич. давления наз. изотоническими. Р-ры с осмотич. давлением, бо́льшим, чем у внутриклеточной жидкости, наз. гипертоническими, меньшим – гипотоническими. Один и тот же р-р для одного типа клеток м.б. гипертоническим, для другого – изотоническим, для третьего – гипотоническим.

В тканях растений осмотич. давление составляет 0,5–2 МПа (у растений в пустынях – более 10 МПа). Гидростатич. давление, возникшее во внутриклеточных структурах в результате осмоса, наз. тургором. Это давление придает прочность и упругость тканям живых организмов. Если клетка отмирает, оболочка теряет св-во полупроницаемости, тургор исчезает (растение вянет). Осмотич. давление – главная причина, обеспечивающая движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершины. Клетки листьев, теряя воду, осмотически всасывают ее из клеток стебля, а последний – из клеток корня, берущих, в свою очередь, воду из почвы. Для роста и развития растений важно соотношение между осмотич. давлением почвенного р-ра и клеточного сока. Растение может нормально развиваться лишь тогда, когда осмотич. давление клеточного сока больше осмотич. давления почвенного р-ра.

Высокоорганизованные животные и человек отличаются постоянным значением осмотич. давления, напр. в крови человека π = 0,78 МПа (7,7 атм) при 37 °С. Даже небольшие изменения осмотич. давления вызывают чувство дискомфорта. Так, чувство жажды обусловлено потребностью организма восстановить нормальное осмотич. давление введением воды, после того как оно было повышено, напр. употреблением соленой пищи. При болезненных явлениях локальные изменения осмотич. давления м.б. значительными. Напр., при воспалит. процессах происходит распад белков, что приводит к увеличению кол-ва структурных частиц в очаге воспаления, повышению осмотич. давления и локальному оттоку воды из окружающих тканей. Так возникают отеки.

В медицине обычно используют изотонич. р-ры, но иногда применяют и гипертонические. Так, в хирургии гипертонич. повязками покрывают раны: гипертонич. повязка оттягивает на себя жидкость и очищает рану от микроорганизмов, продуктов распада и т. д.

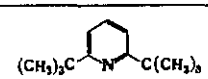
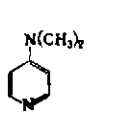
Лит.: Горшков В. И., Кузнецов И. А., Физическая химия, М., 1986; Дуров В. А., Агеев Е. П., Термодинамическая теория растворов неэлектролитов, М., 1987. См. также лит. при ст. *Мембранные процессы разделения*.

Е. П. Агеев.

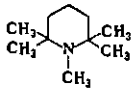
ОСНОВА́НИЯ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, см. *Гидроксиды, Кислоты и основания*.

ОСНОВА́НИЯ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, орг. соед., используемые на практике в качестве акцепторов протонов. К ним относят нейтр. основания (третичные амины, амидины) и анионные основания [алкоголяты и алкил(или арил)амиды щелочных металлов, металлоорг. соед.]. К специфич. типам О. о. относят также ангидрооснования (см. *Кислоты и основания*) и *псевдооснования*. О. о. применяют прежде всего для ионизации соед. по связям O—H, N—H, C—H. Ионизирующая способность О. о. характеризуется константой ионизации *сопряженной к-ты* pK_a (см. табл.). Важное преимущество их перед щелочами – р-римость в орг. р-рителях, что позволяет применять О. о. в неводных средах.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 25 °С

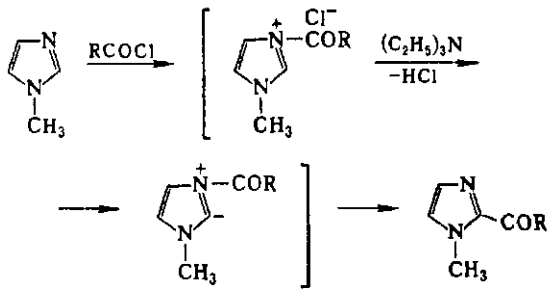
Соединение	Ф-ла	pK_a
2,6-Ди-*трет*-бутилпиридин		4,95
N,N-Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	5,10
Пиридин	C_5H_5N	5,23
4-Диметиламинопиридин		9,37

Продолжение табл.

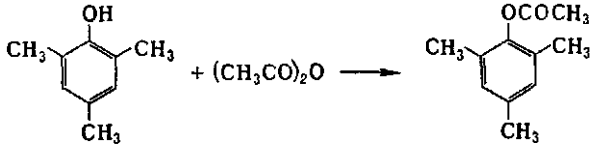
Соединение	Ф-ла	pK_a
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	10,67
1,2,2,6,6-Пентаметилпиперидин		11,25
1,5-Диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН)		~12
Метилат натрия	CH_3ONa	~16
Этилат натрия	C_2H_5ONa	~18
трет-Бутилат калия	*трет*-C_4H_9OK	~19
Диизопропиламид лития	$[(CH_3)_2CH]_2NLi$	~35
Бутиллитий	C_4H_9Li	~40 42

Третичные амины относят к мягко действующим основаниям, в отличие от щелочей они не вызывают гидролиза сложноэфирных связей или лабильных связей C—Hal. Напротив, у анионных оснований ионизирующая способность намного сильнее, чем у щелочей.

Широкое применение в орг. синтезе находит триэтиламин. Так, ацилирование 1-метилимидазола в его присут. протекает в положение 2. Роль триэтиламиина заключается в ионизации связи C-2—H в катионе 1-ацил-3-метилимидазолия, что обеспечивает перенос ацильной группы к атому C-2:



При O-ацилировании фенолов для ионизации связи O—H используют пиридин или его 4-диметиламинопроизводное; напр., в присут. последнего ацетилируется мезитол:



Для дегидрогалогенирования соед., содержащих чувствительные к щелочам и др. сильным основаниям группировки, применяют ДБН, к-рый, напр., превращает хлорацетилены, содержащие сложноэфирную группировку, в сопряженные ениины:

$$HC{\equiv}CCH_2CH(Cl)(CH_2)_8COOCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow HC{\equiv}CCH{=}CH(CH_2)_8COOCH_3$$

Для изомеризации ацетиленов с неконцевой тройной связью в ацетилены с концевой тройной связью используют 3-аминопропиламид калия $NH_2CH_2CH_2CH_2NHK$:

$$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}C(CH_2)_5CH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_{11}C{\equiv}C^-K^+$$

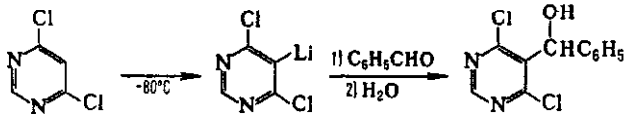
Все большее применение находят т. наз. пространственно-затрудненные О. о., напр. 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин, пентаметилпиперидин и др. Благодаря экранированию осиóвного центра алкильными группами, они практически не проявляют нуклеоф. св-в, т. е. не взаимод. с льюисовскими кислотными центрами (положительно заряженными атомами углерода, ионами металлов и т. п.), но сохраняют способность присоединять протон. Так, пентаметилпиперидин $[C_5H_6N(CH_3)_5]$, полностью лишенный способности алкилироваться, с успехом используется для связывания галогеноводорода при исчерпывающем алкилировании алкиламинов:

$$R_2NH + 2R'X + C_5H_6N(CH_3)_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow [R_2\overset{+}{N}R'_2]X^- + C_5H_6N(CH_3)_5{\cdot}HX$$

Пространственно-затрудненные этилдициклогексиламин и этилдиизопропиламин (основания Хюнига) рекомендовано использовать для превращ. α-галогенир. простых эфиров в винилалкиловые эфиры (выход > 80%):

$$CH_3CH(Cl)OC_2H_5 \xrightarrow[-HCl]{[(CH_3)_2CH]_2NC_2H_5} CH_2{=}CHOC_2H_5$$

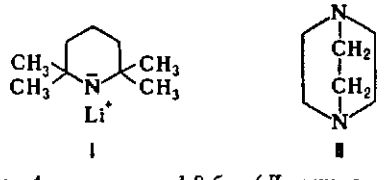
Нек-рые О. о., получившие назв. протонных гарпунов, обладают уникальной способностью ионизировать слабые к-ты по связям C—H, не затрагивая при этом др. лабильные группы. Так, под действием диизопропиламида Li 4,6-дихлорпиримидин подвергается не нуклеоф. замещению подвижных атомов Cl, а металлированию:



Аналогично действие тетраметилпиперидида Li (ф-ла I), к-рый металлирует сложные эфиры карбоновых к-т, содержащих α-H-атом, не затрагивая сложно-эфирную группировку:

$$(C_2H_5)_2CHCOOC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{\overset{Li^+}{|}}{C}COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\,H_2O]{1)\,C_6H_5COCl}$$
$$\longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{\overset{COC_6H_5}{|}}{C}COOC_2H_5$$

О. о. иногда используют для активации металлоорг. соединений. Напр., активность бутиллития значительно повышается в присут. 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБЦО; II) или тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА), что объясняется координацией N-атомов этих соед. с ионом лития, к-рый таким образом отделяется от карбаннона и не так сильно нейтрализует его отрицат. заряд.



I II

См. также *Алкоголяты, 1,8-бис-(Диметиламино)нафталин, Металлоорганические соединения.*

Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 1–7, М., 1970–78; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 53–77; Kanner B., «Heterocycles», 1982, v. 18, special issue, p. 411–19.

А. Ф. Пожарский.

ОСНОВНО́Й ОРГАНИ́ЧЕСКИЙ СИ́НТЕЗ (тяжелый орг. синтез), пром. многотоннажное произ-во орг. в-в. Включает нефтехим. синтез (см. *Нефтехимия*), занимающийся пер-

вичными синтезами на основе продуктов переработки нефти и прир. газа, а также ряд многотоннажных произ-в, отличающихся от *тонкого органического синтеза* сравнительной малостадийностью.

Продукты О. о. с.–синтетич. углеводороды (этилбензол, толуол, стирол, бутадиен и др.), галогенопроизводные, спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, простые эфиры и алкиленоксиды, карбоновые к-ты и их эфиры, нитрилы и амины, сульфокислоты и др. По применению продукты О. о. с. разделяют на промежут. в-ва орг. синтеза, мономеры и вспомогат. в-ва для получения и переработки полимеров, синтетич. топливо и масла, присадки и спец. жидкости, р-рители и экстрагенты, ПАВ, хим. ср-ва защиты растений и др.

О. о. с. зародился в кон. 19 в. на базе продуктов переработки каменного угля (арены, ацетилен, CO), а затем интенсивно развился в 40–60-х гг. 20 в. на основе переработки нефти и прир. газа (парафины, олефины, арены, ацетилен, CO). Представляет собой мощную отрасль пром-сти, отличающуюся высокой динамичностью. Для нее характерно большое разнообразие получаемых продуктов, используемых технол. процессов и оборудования, применение автоматизир. систем. Б. ч. отрасли сконцентрирована на крупных производств. комплексах, включающих непрерывные и высокоавтоматизир. агрегаты большой единичной мощности (до 200–500 тыс. т/год). Мировое произ-во продуктов О. о. с. ок. 180 млн. т/год.

Важнейшие задачи О. о. с.–разработка и освоение прогрессивных и наиб. экономичных ресурсо- и энергосберегающих малоотходных технологий, безопасных для человека и окружающей среды. В этих же направлениях идет совершенствование уже существующих произ-в.

Лит.: Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., *Технология нефтехимического синтеза*, 2 изд., М., 1985; Лебедев Н. Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, 4 изд., М., 1988.

Н. Н. Лебедев.

ОСНОВНЫ́Е КРАСИ́ТЕЛИ, водорастворимые соли орг. оснований, диссоцинирующие в воде с образованием окрашенного катиона и бесцв. аниоиа [Cl^-, SO_4^{2-}, $(COO)_2^{2-}$, $HCOO^-$, CH_3COO^- и др.]. Природа аниона влияет на р-римость О. к. в воде и др. полярных р-рителях. Наиб. растворимы формиаты и ацетаты. Нек-рые О. к. выпускают в виде двойных цинковых солей.

По хим. классификации, О. к.–преим. *азокрасители, азиновые красители, арилметановые красители.*

О. к. обладают сродством к субстратам амфотерного характера (шерсть, натуральные шелк и кожа, синтетич. полиамидные волокиа); окрашивание производят из водных р-ров; красители удерживаются на волокне ионными связями. О. к., применяемые для крашения полиакрилонитрильиого волокна, выделены в отдельную группу т. наз. *катионных красителей.* К целлюлозным волокнам О. к. сродством не обладают, но могут окрашивать их после предварит. обработки волокон протравами (см. *Протравные красители*), к-рые образуют с О. к. нерастворимые в воде соединения.

О. к. существуют всех цветов (черный, как правило,–композиции из оранжевых, красных, зеленых, синих краснтелей); они обладают большой красящей способностью, яркостью, но низкой светостойкостью (исключение составляют катионные красители и соли О. к. с гетерополикислотами).

Производят О. к. в виде жидких форм или порошков, последние в зависимости от назначения могут разбавляться декстрином или др. инертными разбавителями. Наиб. предпочтит. выпускная форма О. к.–20–30%-ные р-ры в разб. CH_3COOH или HCOOH в смеси с антифризами (гликоли или их эфиры). Р-ры О. к. должны быть стабильны при хранении и морозоустойчивы; они удобны в применении, легко транспортируются и дозируются.

Для крашения натуральных волокон О. к. почти не применяют, они не удовлетворяют совр. требованиям по устойчивости окрасок к действию света и мокрым обработкам. Их используют в осн. для окрашивания иетекстильных материалов: бумаги (особенно сортов, получаемых из древесной массы и содержащих полифенольные соед.); кожи, дубленной растит. таннинами или предварительно окрашенной красителями анионного типа; для изготовления чернил и штемпельных красок; окраски туалетного мыла; для сигнальной и маркировочной окраски удобрений и ядохимикатов, протравленных или сортовых семян. Азиновые и арилметановые О. к. используют в лазерной технике, нек-рые флуоресцирующие О. к.–для сигнальных и опознават. знаков, рекламы и т. п. (см. *Флуоресцирующие красители*). О. к., обладающие достаточно высокой светостойкостью, применяют для изготовления полиграфич. красок (см. *Лаки основные*).

Спирторастворимые О. к. используют для окраски изделий, для к-рых не требуется высокая светостойкость (игрушки, алюминиевая фольга и т. п.), а также для печатания этикеток, надписей и рисунков на упаковочных материалах. Из-за повыш. токсичности О. к. печать по упаковочным материалам для пищ. продуктов регламентируется органами здравоохранения.

При действии разб. щелочей на водные р-ры О. к. выделяются своб. основания, к-рые хорошо раств. в нек-рых р-рителях (бензиловый спирт, феноксиэтанол) и используются в произ-ве чернильных паст. При сплавлении оснований О. к. с жирными к-тами (олеиновой, стеариновой и др.) получают соли, хорошо р-римые в жирах, маслах, парафине, ароматич. р-рителях; их применяют для изготовления полиграфич. красок, копировальных бумаг и др.

Лейкосоединения О. к. широко применяют в качестве цветообразующих компонентов реактивных и термокопировальных бумаг. Окраска проявляется под воздействием иа лейкосоед. электроф. реагентов или нагревания.

О. к., как и мн. др. в-ва катионного характера, обладают бактерицидными св-вами, уничтожают нек-рые простейшие организмы, паразитирующие на животных и вызывающие их заболевание; избирательно окрашивают микроорганизмы, клетки и ткани; их используют в качестве дезинфицирующих, диагностич. и терапевтич. ср-в в медицине и ветеринарии. Применение находят: бриллиантовый зеленый–антисептик, ср-во для лечения прудовых рыб; риванол–противомалярийный антисептич. препарат; трипафлавин (флавакридин)–терапевтич. антибактериальный препарат (см. соотв. ф-лы IV, V, VI в ст. *Антисептические средства*), а также *метиленовый голубой*–антисептик, важный биохим. реактив для анализов крови; *кристаллический фиолетовый*–ср-во для лечения рыб, реактив.

Многие О. к. сохранили традиц. назв. (*родамины, фуксины* и т. д.). О. к., применяемые в качестве лек. препаратов, выпускают только под фирменными назв., а не в соответствии с номенклатурой, принятой для техн. красителей.

Лит.: Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., *Технология органических красителей и промежуточных продуктов*, 2 изд., Л., 1980. См. также лит. при ст. *Катионные красители.*

Б. Р. Фейгельсон.

ОСО́БО ЧИ́СТЫЕ ВЕЩЕСТВА́ (ультрачистые в-ва), содержат примеси в таком незначит. кол-ве, что они не влияют на основные специфич. св-ва в-в. Число и концентрация примесей в разных О. ч. в. различны и определяются, с одной стороны, потребностями практики, а с другой–достижениями препаративной и аналит. химии. Так, особо чистые РЗЭ содержат обычно не более 10^{-1} ат. %, а германий–10^{-7} ат. % посторонних в-в. В ряде случаев необходимы О. ч. в. с содержанием отдельных примесей до 10^{-10} ат. %. Иногда кол-во примесей характеризуют числом атомов данного вида в единице объема в-ва.

При классификации в-в по степени чистоты применяют также след. термины. Высокочистыми часто называют в-ва с наим. суммарной концентрацией примесей, к-рые удалось идентифицировать и определить. Для таких в-в число св-в, не зависящих от состава, будет наибольшим. Смеси нескольких О. ч. в. иногда называют высокочистыми материалами. Часто встречающееся понятие суммарной чистоты не строго, т. к. существующие методы анализа не позволяют идентифицировать все примеси даже в простых в-вах. Для

обозначения идеального состояния в-ва без примесей используют термин «абсолютно чистое в-во».

В СССР особо чистым в-вам присваивают определенные марки в зависимости от природы и числа т. наз. лимитируемых (т. е. контролируемых) примесей. Если лимитируются примеси только неорг. в-в, марка обозначается индексом «осч» и следующими далее двумя цифрами, первая из к-рых показывает число примесей, а вторая представляет собой отрицат. десятичный логарифм их суммарного процентного содержания. Напр., марка «осч 10–5» означает, что в в-ве количественно определены 10 примесей, сумма концентраций к-рых не превышает 10^{-5}% по массе. При определении только орг. примесей марка в-ва обозначается буквами «оп», после к-рых пишут число, соответствующее отрицат. десятичному логарифму их суммарного процентного содержания, и добавляют индекс «осч», напр. «оп-3 осч». Если лимитируются как неорг., так и орг. примеси, соответствующая марка в-ва имеет вид: «оп-3 осч 10–5». Иногда не указывают содержание примесей, а конкретизируют, для каких целей или в каких отраслях пром-сти рекомендуется использовать данное в-во: «О. ч. в. для электронной техники».

При работе с р-рами в-в в малых концентрациях число примесей, к-рые необходимо контролировать, резко возрастает. При этом важно также учитывать наличие взвешенных частиц, т. к. даже разб. р-р взвешенных частиц с линейными размерами < 1 мкм может внести заметный вклад в суммарную концентрацию примесей.

О ч в. получают путем т. наз. глубокой (т. е. наиболее тщательной) очистки в-в, для к-рой широко используют разл. физ.-хим. методы (как правило, в сочетании) – осаждение, ректификация, дистилляция, экстракция, сорбция, ионный обмен и т. д. Разделение (к к-рому сводится очистка) м. б. основано и на различии в хим. св-вах компонентов исследуемой системы, что позволяет использовать для получения О. ч. в. также комплексообразование, избират. окисление или восстаиовление и т. п. При очистке в-в следует учитывать возможное поступление загрязняющих примесей из воздуха, реактивов и воды, из материала аппаратуры. Так, в аппаратуре из кварцевого стекла невозможно получить $GeCl_4$ с содержанием Si меньше 10^{-5}%.

О. ч. в. имеют большое значение в ядерной технике, микроэлектронике и др. отраслях. Св-ва О. ч в. используют для создания новых приборов, устройств и технол. процессов.

Лит Классификатор свойств веществ и материалов, М., 1980, с. 9–13, Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Введение в теорию глубокой очистки веществ, М., 1981, Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Концентрирование микроэлементов, М., 1982, Девятых Г. Г., Краснова С. Г., Степанов В. М., «Вестник АН СССР», 1988, № 7, с. 119–129

В. М. Степанов

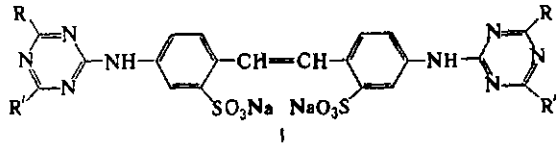
ОСТВА́ЛЬДА ЗАКО́Н РАЗВЕДЕ́НИЯ, см. *Электролитическая диссоциация.*

ОТБЕ́ЛИВАНИЕ ФОТОГРАФИ́ЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕ́НИЯ, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

ОТБЕ́ЛИВАТЕЛИ ОПТИ́ЧЕСКИЕ, флуоресцентные отбеливающие в-ва. О. о. – бесцв. или слабоокрашенные орг. соед., обладающие способностью поглощать УФ составляющую солнечного света (λ 300–400 нм) и преобразовывать полученную энергию в видимый свет, преим. в голубой или фиолетовой части спектра (λ 400–500 нм); максимум флуоресценции, определяющий цвет, – в интервале 415–466 нм. О. о. должны флуоресцировать с высоким квантовым выходом, излучать в той же области спектра, в к-рой поглощают содержащиеся в отбеливаемом субстрате загрязнения, и равномерно распределяться в субстрате, не образуя крупных мол. агрегатов, снижающих эффект белизны.

Отбеливающее действие О. о. основано на том, что излучаемый ими свет компенсирует недостаток синих лучей в свете, отражаемом материалом (в этом их коренное отличие от хим. отбеливателей, напр. Cl_2, H_2O_2). В отличие от подсинивания ультрамарином («синькой»), при к-ром уменьшение желтизны происходит из-за частичного поглощения света в желто-красной области спектра (однако при этом снижается яркость), при отбеливании О. о. благодаря флуоресценции резко увеличивается интенсивность отражаемого света в фиолетово-синей части спектра. Высокая белизна и яркость достигаются обработкой материала О. о. в кол-ве 0,001–0,1% от его массы и особенно проявляются при дневном свете и УФ освещении.

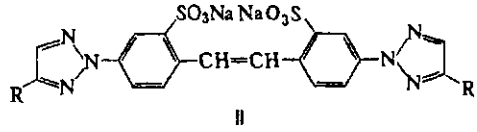
О. о. относятся к ароматич. и гетероциклич. соед. с развитой системой сопряженных двойных связей. Большинство соед. (~ 80%) – производные стильбена. Наиб. широко применяют производные динатриевых солей 4,4′-*бис*-(1,3,5-триазиниламино)- (ф-ла I) и 4,4′-*бис*-(1,2,3-триазолил)стильбен-2,2′-дисульфокислот (II).



I

R и R′=NHAlk, $N(Alk)_2$, $NHCH_2CH_2OH$, $N(CH_2CH_2OH)_2$,

NHAr, OCH_3, NH_2, OH, Cl и др



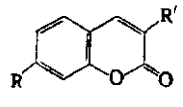
II

R=фенил, нафтил

Соед. I обладают сродством к целлюлозе, хорошей выравнивающей способностью, применяются для отбеливания в широком интервале т-р в сочетании с моющими ср-вами. Соед., содержащие в триазиновых кольцах 4 группы NHPh, обладают также сродством к полиамидным волокнам, а содержащие группу OCH_3 – высокой устойчивостью к действию к-т, наличие Cl позволяет отбеливателям химически связываться с отбеливаемым материалом.

Соед. II обладают сродством к целлюлозным и полиамидным материалам, повыш. светостойкостью и устойчивостью в р-ре к действию активного хлора.

В качестве О. о. применяют также производные кумарина (III), 1,3-дифенилпиразолина (IV), бензимидазола (V; Y = NH), бензоксазола (V; Y = O), и нафталимида (VI)

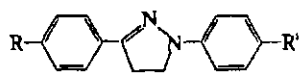


III

R=N(Alk)$_2$, 4-арил-5-метил-1,2,3-триазол-2-ил

3-метил-1-пиразолил

R′=Ar, 4-хлор-1-пиразолил



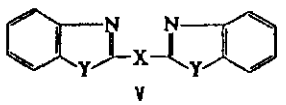
IV

R=H, Cl, CH_3 и др

R′=SO_2NH_2, $SO_2(CH_2)_nR''$, $COOR''$, $SO_2NH(CH_2)_nR''$

R″=H, Alk, $\overset{+}{N}(Alk)_3$; n=1–4

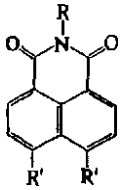
Соед. III и IV отбеливают прир., полиамидные и ацетатные волокна; соед. V и VI – также полиэфирные и полиакрилнитрильные волокна.



V

X=CH=CH, $C_6H_4CH{=}CHC_6H_4$,

2,5-тиофендиил, 1,4-нафтилен и др.



R=Alk, OAlk, NHAlk, CN, $\overset{+}{N}(Alk)_3$,

бензотриазолил и др.

R'=OAlk, NHAr и др.

VI

Методы оптич. отбеливания в осн. аналогичны методам крашения орг. красителями (см. *Крашение волокон*); однако для достижения нужного эффекта требуется значительно меньшее кол-во О. о., чем красителей. Водонерастворимые О. о. можно применять в высокодисперсной форме или в виде р-ра в орг. р-рителях. Отбеливающий эффект обычно оценивают визуально; на практике можно также измерять интенсивность флуоресценции по спектрам отражения на приборах с ксеноновой лампой.

В отличие от красителей для О. о. существует оптим. концентрация, превышение к-рой приводит к ослаблению или даже полному подавлению флуоресценции. Снижение флуоресценции вызывают также примеси в-в, способных поглощать УФ излучение (напр., соли тяжелых металлов).

В зависимости от назначения О. о. должны обладать сродством к волокну, устойчивостью к свету, стирке, поту, повыш. т-ре, к действию к-т, щелочей, окислителей и восстановителей; совмещаться с компонентами, входящими в состав препаратов для заключит. отделки, и отбеливаемыми материалами, напр. пластмассами.

О. о. применяют в осн. (~60%) в качестве добавок к моющим ср-вам, а также для отбеливания хлопка, бумаги, лубяных волокон, шерсти, шелка, кожи, меха, искусств. и синтетич. волокон, мыла, пластмасс, лаков, воска, жиров и др. Их используют при приготовлении косметич. ср-в, при хим. чистке, изготовлении светозащитной оберточной бумаги, для нанесения невидимых при обычном освещении меток и в люминесцентной дефектоскопии. Введение нек-рых О. о. в полимерные материалы повышает устойчивость последних к разрушающему действию УФ радиации.

В пром-сти О. о. выпускают под разл. торговыми назв.: белофоры (СССР), вобитали, хосталюксы (Германия), гелиофоры (Польша), рилюксы (Чехо-Словакия), белотексы (Болгария), унитексы, тинопали (Швейцария), бланкофоры, ультрафоры, флюолайты (Великобритания) и др.

Мировое произ-во О. о. 60–80 тыс. т/год.

Лит.: Емельянов А. Г., Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности, М., 1971; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 6, Л., 1977, с. 329–419; Петрович П. И., «Хим. пром-сть», 1974, № 11, с. 9–17.

Г. Г. Бакуцина.

ОТБЕЛИВАЮЩИЕ ЗЕМЛИ (отбеливающие глины, сукновальные глины, фуллерова земля), горные породы с резко выраженными сорбц. св-вами, обладающие способностью обесцвечивать разл. в-ва вследствие поглощения высокомол. в-в (пигментов, смол и др.). К О. з. относят бентонитовые глины (бентониты) и кремнистые породы осадочного происхождения, состоящие полностью или более чем на 50% из кремнезема (SiO_2).

Бентонитовые глины состоят в осн. из минералов группы монтмориллонита общей ф-лы

$$(Na, Ca)_{<0,4}(Al, Mg, Fe)_{2-3}[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O,$$

реже палыгорскита $Mg_2Al_2[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$. Они легко образуют водные коллоидные р-ры, характеризуются высокой обменной емкостью, сорбционной и каталитич. активностью. По составу обменивающихся катионов различают щелочные, щел.-зем. и смешанные глины. Щел.-зем. глины обладают достаточной активностью в естеств. виде и перед применением подвергаются лишь термич. активации (прокаливание при 150–400 °С для удаления адсорбир. воды; оптим. т-ра прокаливания определяется для каждой глины отдельно). Щелочные и смешанные глины подвергают кислотной активации, т. е. обрабатывают разб. серной или соляной к-той при нагр. и перемешивании. В результате отбеливающая способность этих глин возрастает в 2–4 раза. В СССР бентонитовые глины имеют «местные» назв. (на Кавказе, в Средней Азии и Крыму) – асканит, аскангель, гиляби, гумбрин, ханларит, кил, нальчикит.

В отличие от глин, кремнистые породы не активируются. Основу их составляют кремнистые остатки диатомей (простейших водорослей), радиолярий и губок, мельчайшие округлые тельца, сложенные опалом и халцедоном, глинистое в-во и минер. зерна (глауконит, кварц, полевые шпаты). Наиб. широко в качестве О. з. применяют диатомит (состоит гл. обр. из опаловых створок диатомовых водорослей; содержит от 62 до 97% SiO_2), трепел (сложен преим. опаловыми и халцедоновыми тельцами, содержит > 98% SiO_2) и опоку (содержит до 98% аморфного SiO_2). Общая пористость уменьшается в этом ряду от 92 до 25–55%.

В 1970-х гг. в пром-сти начали использовать прир. *цеолиты* – водные алюмосиликаты щелочных и щел.-зем. металлов, обладающие открытой каркасно-полостной структурой.

О. з. применяют гл. обр. для очистки нефти, растит. масел, жиров, уксуса, вин, фруктовых соков, витаминов, антибиотиков и воды. Сахарная пром-сть использует в осн. диатомит. О. з. селективно адсорбируют асфальтово-смолистые в-ва (иногда в кол-ве 9–12% от массы сорбента), а также серную к-ту, сульфокислоты и эфиры, присутствующие в маслах после их кислотной очистки. Прир. цеолиты широко применяют для очистки пром. сточных вод от ионов аммония, токсичных и радиоактивных металлов (Hg, Pb, Zn, Cd, Sr, Pb, U), а также для очистки вод, используемых при нефтепереработке, для питьевого и пром. водоснабжения.

ОТБО́РА ПРА́ВИЛА, см. *Квантовые переходы.*

ОТВЕРДИТЕЛИ, см. *Отверждение.*

ОТВЕРЖДЕ́НИЕ, необратимое превращение жидких реакционноспособных олигомеров и(или) мономеров в твердые неплавкие и нерастворимые *сетчатые полимеры.* Процесс получения эластичных сетчатых полимеров (резин) из каучуков наз. *вулканизацией.* В результате О. фиксируется структура и обеспечивается заданный комплекс св-в реактопластов (см. *Пластические массы, Композиционные материалы*), герметиков, клеев (см. *Клеи синтетические*), лаков (см. *Лакокрасочные покрытия*), *компаундов полимерных.*

Осуществляется О. путем взаимод. функц. групп отверждающихся мономеров и(или) олигомеров (также и композиций на их основе) между собой или с функц. группами спец. в-в (отвердителей), входящих в структуру образующихся сетчатых полимеров.

Отвердители – полифункциональные соед. (напр., ди- и полиамины, фенолы, гликоли, ангидриды ди- и тетракарбоновых к-т). К отвердителям относят также радикальные инициаторы (орг. пероксиды, диазосоединения), вызывающие О. олигомеров, содержащих ненасыщ. группы, и катализаторы ионной полимеризации (третичные амины, к-ты Льюиса или др.), ускоряющие О. олигомеров, имеющих ненасыщ. или циклич. группы. Инициаторы О. часто используют в сочетании с ускорителями (нафтенат Со или др.). Нек-рые отвердители могут содержать в молекуле как реакционноспособные, так и катализирующие группы, напр. производные триэтаноламина. Кол-во отвердителя определяется кол-вом функц. групп в нем и в олигомере; а кол-во инициатора или катализатора – их активностью и обычно составляет 0,1–5%. Для замедления О. используют ингибиторы полимеризации.

О. проводят под действием тепла, УФ или др. излучений, при повыш. или пониж. давлении, на воздухе или без доступа O_2.

Механизм реакций О. зависит от природы функц. групп в мономере или олигомере (смоле), типа отвердителя, инициатора или катализатора и условий проведения процесса. По механизму поликонденсации происходит, напр., О. феноло-, карбамидо- и меламино-формальд. смол, по механизму полиприсоединения – О. эпоксидных смол первичными и вторичными аминами, по механизму радикальной полимеризации – О. олигоэфиракрилатов, полиалкиленгликольмалеинатов (фумаратов), олигоэфиров аллилового спирта, по механизму ионной полимеризации – О. эпоксидных смол третичными аминами, комплексами BF_3–амин, по механизму циклотримеризации – О. смол на основе мономеров, содержащих ацетиленовые, нитрильные или изоцианатные группы. При О. часто протекает неск. разных р-ций. Кроме того, О. может сопровождаться побочными р-циями, напр. гидролизом и(или) окислительно-деструктивными процессами.

Образование сетчатого полимера при О. происходит в гомог. или гетерог. условиях. Гомогенные условия реализуются при О. по механизму поликонденсации или полиприсоединения. В этом случае О. подразделяют на две стадии – начальную, до образования непрерывной сетки (геля), и конечную – после гелеобразования до предельных степеней превращения. На конечной стадии О. образуется аморфный густосетчатый полимер. Степень превращ. в начале гелеобразования, кол-во и параметры мол. структуры геля и химически не связанных с ним молекул (золя) рассчитывают статистич. методами с учетом функциональности и соотношения исходных реагентов (см. *Функциональность полимеров*). С увеличением их функциональности и приближением соотношения к стехиометрическому начало гелеобразования смещается в сторону меньших глубин превращений.

Негомогенные (микро- или макрогетерог.) условия О. значительно более вероятны, чем гомогенные, особенно в случае О. смесей полифункцион. олигомеров разл. типов друг с другом или с модифицирующими компонентами. Микрогетерог. характер О. обусловлен локализацией гелеобразования в микрообластях (микрогелеобразованием) вследствие агрегирования компонентов отверждаемой смеси или инициирования р-ций по локальным активным центрам при отсутствии фазового расслоения композиции. Если происходит фазовое расслоение, процесс О. приобретает макрогетерог. характер, когда р-ции протекают в разных фазах, и на конечных стадиях О. образуется многофазная структура.

Гетерог. условия О. особенно часто проявляются при радикальной полимеризации ненасыщ. олигомеров. В этом случае О. подразделяют на три стадии. На первой при малых степенях превращ. происходит микрогелеобразование вследствие локализации полимеризации на активных центрах. На второй – увеличение густоты сетки в микрогелях сопровождается вытеснением из них избытка золя (микросинерезис) и возрастанием микрогетерогенности системы, представляющей собой дисперсию сетчатых микроглобул в среде олигомера. В результате агрегирования микроглобул при степени превращ. 0,25–0,30 образуется гетерог. непрерывная сетка (макрогель). На третьей стадии О. происходит уплотнение макрогеля и при степени превращ. 0,6–0,7 образуется непрерывная фаза статистически плотно упакованных микроглобул. Непрореагировавшие компоненты и примеси скапливаются в межглобулярном пространстве.

Присутствие орг. или неорг. наполнителей с активной пов-стью влияет на механизм О. и структуру образующихся сетчатых полимеров.

Формирование молекулярной и надмолекулярной структур при О. сопровождается релаксационными переходами в отверждающихся композициях, т.е. изменением формы и интенсивности мол. теплового движения и, следовательно, состояния и реологич. св-в композиции. При О. в гомог. изотермич. условиях осн. типы релаксац. переходов и реологич. состояний соответствуют осн. типам температурных переходов и физ. состояний аморфных полимеров (см. *Аморфное состояние, Стеклования температура*). Осн. реологич. состояния отверждающихся композиций – вязкотекучее, эластическое и стеклообразное (см. также *Вязкотекучее состояние, Стеклообразное состояние*). Переход из вязкотекучего состояния в эластическое в изотермич. условиях О. происходит в результате образования непрерывной сетки зацеплений при росте мол. массы до начала гелеобразования или хим. узлов при гелеобразовании. В первом случае потеря текучести носит обратимый характер, во втором – необратимый. Когда т-ра стеклования отверждающейся композиции достигнет т-ры О. или превысит ее, происходит переход из вязкотекучего или эластич. состояния в стеклообразное (α-переход).

При гетерофазных условиях О. указанные релаксац. переходы происходят в каждой фазе.

Релаксац. переходы при О. определяют кинетику химических и фазовых превращений. Напр., при О. по механизму поликонденсации или полиприсоединения замедление р-ций обусловлено гл. обр. снижением тепловой подвижности взаимодействующих функц. групп, проявляющемся при стекловании особенно резко. Ускорение О. при этом вызывается обычно экзотермич. и(или) автокаталитич. эффектами. Предельная степень превращ. при т-ре О., лежащей выше т-ры стеклования при полном О., лимитируется только стерич. факторами.

При О. по механизму радикальной полимеризации обычно наблюдается индукционный период, продолжительность к-рого зависит от типа олигомера, активности и кол-ва инициатора и ингибитора, т-ры и др. Рост цепей быстро приводит к микрогелеобразованию, сопровождающемуся значит. возрастанием скорости полимеризации вследствие снижения скорости обрыва цепей (т.наз. гель-эффект) и резко выраженного экзотермич. эффекта, зависящего от т-ры О., массы материала, его теплоемкости, интенсивности теплоотвода и др. Замедление полимеризации на более глубоких стадиях О. обусловлено снижением теплового сегментального движения при стекловании.

Скорость О., лимитируемая хим., диффузионными и стерич. факторами, определяет жизнеспособность отверждаемых композиций, т.е. время от момента их получения до необратимой потери текучести в результате гелеобразования.

О. сопровождается объемными усадками и возникновением усадочных напряжений. Объемные усадки подразделяют на химические и термические. Первые зависят от мол. массы исходных олигомеров, типа и числа функц. групп и степени их превращения. Наименьшими хим. усадками обладают эпоксидные смолы (3–6%), наибольшими – неиасыщ. мономеры и олигомеры, а также олигомеры, О. к-рых сопровождается выделением низкомол. в-в. Возникновение больших усадочных напряжений обусловлено след. причинами: неравномерностью хим. и термич. усадок, выделением летучих в-в, а также несоответствием геом. изменений отверждающейся композиции стенкам формы, в к-рой происходит О., или пов-сти, на к-рую нанесен лакокрасочный материал или клей (особенно при наличии прочной адгезионной связи по границе контакта или различий в коэффициентах температурного расширения). В стеклообразном состоянии эти напряжения не релаксируют и могут вызывать растрескивание или коробление материала и изделия. Регулированием скорости и глубины хим. и фазовых превращ. путем изменения состава отверждаемых композиций и условий О. или проведения дополнит. термообработки композиций удается снижать объемные усадки и регулировать остаточные напряжения.

Для исследования О. используют спектроскопию, дифференц. термич. анализ, дифференц. сканирующую калориметрию, дилатометрию, вискозиметрию, диэлькометрию и др. методы.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2. М., 1974, с. 535–38; Бабаевский П. Г., в кн.: Пластики конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974, с. 75–119; Иржак В. И., Розенберг Б. А., Енколопян Н. С., Сетчатые полимеры, М., 1979; Бабаевский П. Г., «Пластические массы», 1981, № 4, с. 37–41; Акриловые олигомеры и материалы на их основе, М., 1983; Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Реология в процессах образования и превращения полимеров, М., 1985; Иржак В. И., Розенберг Б. А., «Высокомолекулярные соединения», сер. А, 1985, т. 27, № 9, с. 1795–1808.

П. Г. Бабаевский.

ОТКРЫ́ТАЯ СИСТЕ́МА, термодинамич. система, способная обмениваться с окружающей средой в-вом и энергией. Такой обмен может сопровождаться также изменением объема системы. В рамках статистич. термодинамики О. с. с фиксир. объемом принадлежит большому канонич. ансамблю, окружающая среда для системы является резервуаром энергии и частиц компонентов, т. е. определяет т-ру и хим. потенциалы компонентов и условия хим. и фазового равновесия, поведение р-ров и реальных газов (см. *Статистическая термодинамика*).

Изменение энтропии О. с. можно представить состоящим из двух частей, одна из к-рых (d_eS) обусловлена взаимод. с окружающей средой (в частности, теплообменом), а вторая (d_iS) – самопроизвольным протеканием необратимых «внутр.» процессов в О. с.:

$$dS = d_eS + D_iS.$$

Согласно *второму началу термодинамики*, всегда $d_iS \geqslant 0$ (знак равенства отиосится к состоянию равновесия); d_eS не имеет определенного знака. Поэтому в принципе возможны процессы, при к-рых О. с. достигнет состояния с более низким значением энтропии по сравнению с начальным. Такие процессы имеют место, если поток энтропии из системы в окружающую среду превышает возникновеиие энтропии внутри О. с. В стационарном состоянии, при $dS/dt = 0$

$$d_iS = d_eS > 0,$$

т. е. О. с. в стационарном состоянии как бы «насыщена» энтропией при заданных внеш. условиях. Постоянно возникающая в результате внутр. неравновесных процессов энтропия не может больше оставаться в О. с. и «вытекает» из нее в окружающую среду. Обычно это состояние трактуют таким образом, что в сйстему «втекаст» отрицат. энтропия (негоэцтропия). Стациоиариые неравновесные состояния О. с. характеризуются экстремальными значениями определенных функционалов. Согласно теореме Гленсдорфа – Пригожина, если в системе протекает неравновесный процесс, описываемый линейным ур-нием, то в стационарном состоянии скорость возникновения энтропии имеет миним. значение, совместимое с внеш. условиями для данной системы.

Диссипативные структуры. При поступлении в О. с. достаточно большого потока отрицат. энтропии в ней может поддерживаться нек-рая упорядоченность. Естественно, что «подпитка» отрицат. энтропией должна происходить в результате неравновесного процесса, в противном случае как d_iS/dt, так и d_eS/dt обратятся в нуль. Отсюда вытекает сформулированный И. Пригожиным основополагающий принцип, согласно к-рому неравновесные процессы в О. с. могут служить источником упорядоченности – *самоорганизации*. Возникшая упорядоченность принципиально отличается от упорядоченности при фазовых переходах, когда порядок возникает при понижении т-ры (типичный пример – кристалл). При неравновссиых процессах в О. с. наблюдаются диссипативные структуры, т. е. состояния организации системы в пространстве, времени (или и в пространстве, и во времени), из к-рых система может перейти в состояние термодинамич. равновесия только путем скачка. По аналогии с термодинамич. фазовым переходом скачкообразное возникновение новых структур с др. св-вами симметрии наз. кинетич. фазовым переходом.

Диссипативные структуры могут возникать в физ., физ.-хим. и биол. О. с. при выполнении след. условий: 1) динамич. ур-ния, описывающие изменение состояния системы, нелинейны относительно соответствующих термодинамич. переменных; 2) отклонения от равновесных значений параметров состояния превышают нек-рые критич. значения; 3) микроскопич. процессы в системе происходят кооперативно (согласованно). Множественность решений нелинейных дифференц. ур-ний означает множественность стационарных состояний системы. Среди этих решений существуют динамически устойчивые и неустойчивые. Динамически устойчивым решениям соответствуют состояния, в к-рых малые флуктуации затухают и не могут перевести систему в новое состояние. Динамич. неустойчивость решения означает, что флуктуация спонтанно разрастается и система переходит в иное стационарное состояние. Оно может обладать более низкой симметрией, т. е. иметь более высокую степень упорядоченности. Т. обр., система с помощью флуктуаций «выбирает» одно из возможных стационарных состояний, соответствующих устойчивому решению ур-ний макроскопич. процесса. Кооперативный (согласованный) характер поведения частиц в О. с. отражает причинность процессов самоорганизации на микроскопич. уровне. Только в том случае, если микроскопич. процессы в силу наличия механизмов обратной связи между ними согласованы, наблюдается спонтанное возникновение диссипативных структур. В О. с. известны след. диссипативные структуры: пространственно иеоднородные; периодические во времени (автоколебания); пространственно-временные периодич. структуры (автоволны); бистабильные структуры (типа триггера).

К наиб. важному типу О. с. относят системы с хим. р-циями, в к-рые непрерывно поступают извне реагирующие в-ва, а продукты р-ции отводятся. Эти системы можно описать с помощью т. наз. реакционно-диффузионной мат. модели Тьюринга, представляющей собой нестационарное ур-ние Фика для диффузии в сочетании с кинетич. ур-нием хим. р-ции как источника в-ва:

$$dc/dt = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c + f(c),$$

где c – концентрация компонента, D – коэф. диффузии, $f(c)$ – нелинейная ф-ция, выражающая кинетику р-ции. Нелинейные дифференц. ур-ния могут иметь периодич. (автоколебат.) решение, проявляющееся в образовании предельного цикла, когда изменение состояния системы в фазовом пространстве представляет собой изолир. замкнутую траекторию, притягивающую к себе др. фазовые траектории. На практике автоколебат. характер хим. р-ций состоит в периодич. изменении концентраций промежут. в-ва. Наиб. изученной колебат. р-цией является *Белоусова – Жаботинского реакция*, динамич. поведение к-рой очень разиообразно (см. также *Колебательные реакции*).

Лит.: Смирнова Н. А., Методы статистической термодинамики в физической химии, М., 1973; Николис Г., Пригожин И., Самоорганизация в неравновесных системах, пер. с англ., М., 1979; Полак Л. С., Михайлов А. С., Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах, М., 1983.

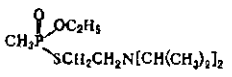
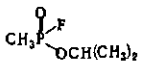
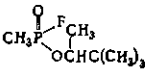
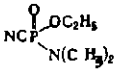
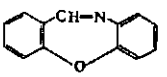
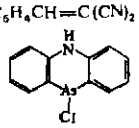
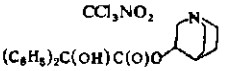
Е. П. Агеев.

ОТРАВЛЯ́ЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА́ (ОВ), высокотоксичные (ядовитые) соед., применяемые для снаряжения хим. боеприпасов. Составляют основу хим. оружия (ОВ и ср-ва их применения), к-рое может использоваться для уничтожения людей или выведения их из строя (т. е. лишения возможности выполнять свои обязанности).

ОВ (см. табл.) воздействуют на человека через органы дыхания (ингаляция паров и аэрозолей), кожные покровы (резорбция в результате кожного дыхания или при контакте с жидкими либо твердыми рецептурами ОВ), желудочно-кишечный тракт (при приеме пищи и воды), при ранениях (проникающих, сквозных, касательных) зараженными осколками хим. боеприпасов или специально размещенными в них готовыми поражающими устройствами (шариками, стрелками и т. п.) с послед. распределением ОВ в организме посредством кровотока (т. наз. микстовые поражения).

В зависимости от токсичности и характера воздействия на человека ОВ может обладать смертоносным действием (напр., *зарин, зоман, О-этил-S-β-диизопропиламиноэтилметилфосфонат*, или ви-газ), выводить из строя на мн. часы и

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОВ

Название ОВ	Ф-ла	Т пл., °С	Т кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Летучесть при 20 С, мг/л
		Смертоносные ОВ				
Ви-газ		< −30	>300		1,02–1,08	10^{-3}
Зарин		−54	151,5	1,3830	1,094	14,3
Зоман		ок −80	190	1,4080	1,0131	3
Иприт	$S(CH_2CH_2Cl)_2$	14,5	217 (с разл.)	1,5293	1,2741	0,6
Табун		−50	230 (с разл.)	1,4250	1,087	0,6
Фосген	$C(O)Cl_2$	−118	7,6		1,381	6370
Дифосген	$CCl_3OC(O)Cl$	−57	128	1,4566	1,644 (d_4^{15})	120
Синильная к-та	HCN	−13,24	25,7	1,2614	0,6876	873
Хлорциан	ClCN	−6,9	12,6	–	–	3300
		Раздражающие				
Хлорацетофенон	$C_6H_5C(O)CH_2Cl$	59	245	–	–	0,11
Дибензоксазепин		72	ок 340	–	–	0,0012
Хлорбензальмалонодинитрил	$o\text{-}ClC_6H_4CH{=}C(CN)_2$	95	ок 310	–	–	–
Адамсит		195	410	–	–	$2 \cdot 10^{-5}$
Дифенилхлорарсин	$(C_6H_5)_2AsCl$	44	333 (с разл.)	1,6332 (56 °C)	1,3870 (d_4^{42})	$6{,}8\ 10^{-4}$
Дифенилцианарсин	$(C_6H_5)_2AsCN$	31,5	346 (с разл.)	1,6153 (52 °C)	1,3160 (d_4^{32})	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Хлорпикрин	CCl_3NO_2	−64	112,3	–	1,6576	–
		Инкапаситанты				
Би-зет		165	ок 320	–	–	0,002

даже дни (т. наз. *инкапаситанты*; напр. *хинуклидил-3-бензилат*, или би-зет) или кратковременно – обычно на период контакта с ОВ (т. наз. *ирританты*; напр. *хлорацетофенон*, *хлорбензальмалонодинитрил*, *дибензоксазепин*).

Главные показатели боевой эффективности ОВ – величина токсич. дозы (ингаляционной, кожнорезорбтивной, оральной, внутривенной или подкожной), быстродействие (время от начала контакта с ОВ до проявления поражающего эффекта), продолжительность поражающего действия (для инкапаситантов), стойкость в условиях применения (время сохранения поражающего действия). В связи с последним показателем условно различают нестойкие ОВ и стойкие ОВ. К первым относят легколетучие ОВ (напр., *фосген* и *синильная кислота*), использовавшиеся преим. для кратковременного заражения приземных слоев атмосферы (от неск. мин до часа). К стойким ОВ относят малолетучие ОВ (напр., *иприт* и ви-газ), устойчивые к факторам внеш. среды и предназначенные преим. для долговременного заражения пов-стей (от неск. ч до недели и более).

Осн. боевые состояния ОВ для заражения приземных слоев атмосферы – пары и аэрозоли (паро-туман, туман, дым), для заражения пов-стей (тела человека, объектов боевой техники, сооружений, местности) – грубодисперсные (быстрооседающие) аэрозоли и капли, для заражения пищ. продуктов и водоисточников, а также для использования в ср-вах микстовых поражений – спец. жидкие и твердые рецептуры.

На эффективность перевода ОВ в боевое состояние влияют: агрегатное состояние, т. пл. (т. затв., т. стекл.),

т. кип., упругость пара (летучесть), вязкость, поверхностное натяжение, р-римость в воде и орг. р-рителях, устойчивость к детонации и факторам внеш. среды (радиации, кислороду, воде, т-ре и др.). При применении ОВ (в зависимости от степени вертикальной устойчивости атмосферы, направления и скорости ветра, особенностей рельефа местности) его пары и аэрозоли способны распространяться на большие расстояния, проникая в объекты боевой техники, разл. сооружения и формируя зоны застоя зараженного воздуха, что обусловливает масштабность и длительность поражающего действия. Поэтому совр. хим. оружие рассматривается как один из видов оружия массового поражения не только в отношении войск, но и гражданского населения.

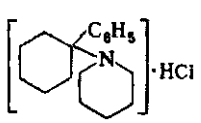
Физиологическое действие ОВ. Токсичность ОВ проявляется при очень малых дозах. Так, при воздействии через органы дыхания в течение 1 мин смертельная концентрация зомана составляет 0,02 мг/л; при резорбции через кожу смертельная доза для ви-газа 8–10 мг; непереносимая концентрация дибензоксазепина 0,0004 мг/л.

Местное действие ОВ проявляется, когда его биомишень расположена в непосредств. близости от места контакта ОВ с организмом и, как правило, сопровождается болевым (алгогенным) эффектом с соответствующим рефлекторным ответом. Так, раздражение (ирритирование) слизистых глаза в результате действия ОВ (напр., дибензоксазепина, *хлорпикрина*, хлорацетофенона) вызывает резкую боль и ответное слезотечение (лакримогенный эффект); раздражение слизистых носоглотки и верх. дыхат. путей (напр., *адамситом*) вызывает боль и чиханье, кашель, отхаркивание, рвоту.

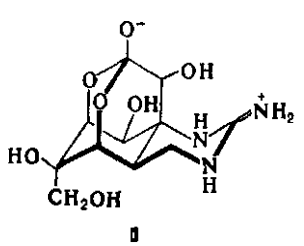
Контакт паров, аэрозолей или капель фосфорсодержащих ОВ (напр., зарина) со слизистой глаза вызывает паралич мышц зрачка, потерю способности глаза к аккомодации и как результат – сужение зрачка (миозис) и ослабление (временную потерю) зрения. Контакт фосгена с легочной тканью вызывает нарушение проницаемости стенок легочных микропузырьков (альвеол) и ответный сухой (лающий) кашель. Контакт иприта и *люизита* со слизистыми глаз и носоглотки, кожей шеи, лица и др. участков тела вызывает местные воспалит. процессы (некрозы) с послед. пузыреобразованием и изъязвлением (кожно-нарывные эффекты). При местном действии ОВ летальные исходы не характерны и наблюдаются лишь при одновременном развитии поражения в результате системного действия.

Системное действие обусловлено проникновением ОВ через защитные барьеры (мембрану альвеол, кожу, слизистые желудочно-кишечного тракта и др.) в кровеносную систему и с послед. распространением в организме кровотоком. Стабильность ОВ в кровотоке, уровень специфичности транспорта его к биомишени, а также необходимое кол-во ОВ для нарушения ее ф-ций определяют величину поражающей дозы. Доступность биомишени для ОВ и значимость ее физиол. ф-ций определяет скорость проявления поражающего действия (быстродействие ОВ) и скрытый (латентный) период действия. Так, большая пов-сть легочных альвеол (у человека ок. 100 м^2) предопределяет относительно невысокую токсичность фосгена и наличие скрытого периода действия. Большое число биомишеней иприта и люизита (ферменты углеводного и липидного обменов) также предопределяет высокие значения смертельных доз этих ОВ и медленное развитие поражений. Множественность биомишеней синильной к-ты (ферменты, катализирующие окислит.-восстановит. р-ции в мембранах клеток при дыхании) обусловливает невысокую токсичность этого ОВ; однако подавление в результате кислородного голодания защитных барьеров головного мозга приводит к быстрому поражению мозга эндогенными ядами, содержащимися в крови, и, тем самым, к дисбалансу мн. ф-ций организма. Из-за этого быстро наступает паралич дыхат. центра и гибель организма.

Психотропные ОВ нарушают нормальное функционирование центр. нервной системы (ЦНС). Так, би-зет блокирует рецепторы ацетилхолина преим. в ЦНС и исключает возможность функционирования множества нейронов в процессах восприятия и обработки внеш. информации. Это обусловливает пролонгированное галлюциногенное действие этого ОВ. Известны инкапаситанты (фенциклидин, или сериил; ф-ла I), вызывающие состояние наподобие шизофрении.



I



II

Изучены нейротропные прир. яды, блокирующие проницаемость мембран нейронов в вегетативной нервной системе для Na^+ (напр., тетродотоксин; ф-ла II), что практически мгновенно прерывает нервный импульс. Блокаторами передачи нервных импульсов являются также бис-аммониевые соед., подобные *тубокурарину*, к-рые блокируют рецепторы ацетилхолина и вызывают расслабление (миорелаксацию) мышц. Эти в-ва рассматриваются в зарубежных армиях как прототипы ОВ для боеприпасов, предназначенных для микстовых поражений.

Наиб. токсичностью обладают ОВ, биомишенями к-рых являются элементы системы нервной регуляции организма как самой приоритетной для обеспечения жизнедеятельности. К числу таких ОВ относят, напр., зарин и ви-газ, ингибирующие *ацетилхолинэстеразу* и обладающие судорожно-паралитич. действием. Для этих ОВ характерно высокое быстродействие и относительно низкое значение смертельных доз.

Весьма токсичны также и нейротропные прир. токсины. Так, *ботулинический токсин* типа А оказался самым токсичным смертоносным в-вом и потому рассматривается в зарубежных армиях как перспективное ОВ.

Согласно физиол. классификации, ОВ подразделяют на нервно-паралитич. (осн. представители – ви-газ, зарин, зоман), кожно-нарывного действия (иприт), удушающего действия (фосген, *дифосген*), общеядовитого действия (синильная к-та, *хлорциан*), стерниты, или ОВ чихательного и рвотного действия (адамсит, дифенилхлорарсин), лакриматоры, или ОВ, вызывающие слезотечение (дибензоксазепин, хлорацетофенон, хлорбензальмалонодинитрил), психотропные – галлюциногенные (би-зет) и шизофреногенные (фенциклидин). Кроме перечисл. групп ОВ известны токсичные в-ва, к-рые рассматриваются в зарубежных армиях как перспективные ОВ. К ним относят, напр., соед., вызывающие сильные болевые ощущения (т. наз. алгогены; напр. 1-метокси-1,3,5-циклогептатриен) и обладающие обессиливающим действием (*стафилококковый энтеротоксин* типа В).

Историческая справка. Впервые ОВ в целях массовых поражений широко использовались во время 1-й мировой войны для нанесения поражений через органы дыхания (хлором и фосгеном; соотв. в апреле и декабре 1915) и через кожу (ипритом; в июле 1917). За 4 года и 3 месяца войны на европейских театрах военных действий было использовано более 40 разл. ОВ в кол-ве ок. 125 тыс. т; общее число пораженных составило ок. 1 млн. человек. Наиб. эффективные смертоносные ОВ того периода – иприт и фосген, раздражающие – дифенилхлорарсин и дифенилцианарсин.

Для достижения поражения одного человека в 1-й мировой войне израсходовано 3б кг иприта. Для этих же целей требовалось 250 кг тротила (типовое ВВ). Эти обстоятельства стимулировали развитие хим. оружия, в т.ч. и поиск новых ОВ. Так, уже к концу 1-й мировой войны появились люизит, хлорацетофеион и адамсит; в 20-е гг. – *азотистые иприты*, в 30–40-е гг. – первые представители смертоносных быстродействующих фосфорсодержащих ОВ (*диизопропилфторфосфат, табун*, зарин, зоман).

После 2-й мировой войны разработки в области хим. оружия интенсивно проводились в США, где в 50-е гг. синтезированы ви-газ и психотропные инкапаситанты (напр., би-зет); в 60-е гг. начаты изыскания смертоносных быстродействующих ОВ для использования в ср-вах микстовых поражений и диверсионного назначения (прототипы прир. ядов), исследования хим. факторов, определяющих поражающие св-ва биол. оружия.

Одновременно с совершенствованием ОВ разрабатывались новые ср-ва их боевого применения. В 1-ю мировую войну применяли газопуск и дымопуск. Затем были созданы артиллерийские хим. боеприпасы (снаряды, мины), хим. авиабомбы, выливные авиаустройства, хим. фугасы, реактивные хим. боеприпасы, хим. головные части ракет, ср-ва микстовых поражений (пули, снаряды, мины, авиабомбы) и ср-ва бинарного снаряжения. Особенность последних заключается в том, что они снаряжаются не самими ОВ, а размещенными в отдельных контейнерах его прекурсорами (предшественниками) – исходными в-вами, при смешении к-рых (в момент выстрела или сброса бомбы) осуществляется р-ция с образованием ОВ. Прекурсоры м. б. нетоксичными, благодаря чему достигается безопасность произ-ва и хранения хим. оружия, скрытность накопления и перемещения запасов прекурсоров (в мирное время они могут использоваться хим. пром-стью для невоенных целей).

Основу существующего запаса смертоносных ОВ составляют зарин, ви-газ (как наиб. эффективные) и иприт (как основа «старого» запаса); использование

хим. оружия на их основе предполагает массированное заражение атмосферы парами зарина и аэрозолями ви-газа и иприта, а также заражение площадей оседающими аэрозолями и капельно-жидкими рецептурами этих ОВ.

Вслед за появлением хим. оружия разрабатывались ср-ва защиты от действия ОВ. Вначале использовали повязки, пропитанные р-ром гипосульфита Na, соды, уротропина и др., прикрывающие рот и нос; затем для защиты органов дыхания стали использовать *противогазы*. Применение иприта потребовало создания *защитной одежды* и ср-в *дегазации* кожных покровов, боевой техники, сооружений и местности. В последующем были созданы ср-ва для лечения пораженных ОВ и профилактики поражения (см. *Антидоты*). Важное значение для защиты от ОВ имели созданные перед 2-й мировой войной и в послед. период ср-ва индикации ОВ, к-рые позволяют выявить сам факт применения хим. оружия, характер ОВ и его концентрацию. Для этого были разработаны *индикаторные трубки* и бумажки, а также автоматич. приборы хим. разведки, работающие на хим. или физ. принципе.

В интересах сохранения мира актуальным является запрещение хим. оружия. Первым шагом в этом направлении была подписанная 29 июля 1899 Гаагская декларация (вступила в силу 4 сентября 1900), в к-рой 27 государств Европы и Азии «выразили согласие воздерживаться от использования боеприпасов, основное действие которых состоит в распространении удушливых или вредоносных газов». Однако ее участники впоследствии использовали хим. оружие во время 1-й мировой войны.

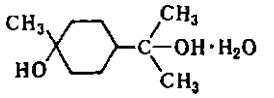
В 1925 (17 июня) подписан Женевский Протокол, в к-ром государства-участники заявили «о запрещении применения на войне удушливых, ядовитых или других подобных газов и бактериологических средств». Участниками этого Протокола являются более 100 государств (СССР ратифицировал Протокол 5 апреля 1928, США – 22 января 1975).

В 1972 (10 апреля) принята международная конвенция «О запрещении разработки, производства и накопления запасов бактериологического (биологического) и токсинного оружия и об их уничтожении». Текст конвенции отрабатывался СССР, США и Великобританией. Конвенция вступила в силу 23 марта 1975; ее участниками являются более 100 государств. В связи с этим важное значение приобретает разработка экологически безопасных методов уничтожения ОВ.

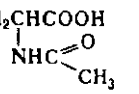
Лит. «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1968, т. 13, № 6, с. 608–23; Александров В. Н., Отравляющие вещества, М., 1969; Медико-санитарные аспекты применения химического и бактериологического (биологического) оружия, М., 1972; Франке З., Химия отравляющих веществ, пер. с нем., т. 1, М., 1973; Петров С. В., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1990, т. 35, № 4, с. 483–85; Евстафьев И. Б. [и др.], там же, с. 486–92; Franke S. u. a., *Lehrbuch der Militarchemie*, 2 Aufl., Bd 1, B., 1977. *Г. А. Сокольский*

ОТСТА́ИВАНИЕ, см. *Осаждение*.

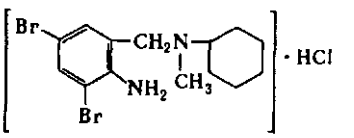
ОТХА́РКИВАЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА, в-ва, усиливающие и облегчающие выделение мокроты (слизи) из дыхат. путей. Различают препараты прямого и рефлекторного типов действия. О. с. прямого типа действия оказывают непосредств. раздражающее или стимулирующее влияние на секреторные бронхиальные железы слизистой оболочки бронхов. К ним относят нек-рые препараты, содержащие иод (напр., NaI и KI), эфирные масла (анисовое, фенхелевое, эвкалиптовое, терпентинное и др.), синтетич. препараты (терпингидрат, ф-ла I; бензоат натрия C_6H_5COONa; р-р аммиака; NH_4Cl). Препараты иода частично выделяются через бронхиальные железы и оказывают раздражающее действие на их железистую ткань. Активные в-ва эфирных масел – терпены и ароматич. углеводороды, непосредственно стимулируют секрецию бронхиальных желез. Аналогично действуют и синтетич. препараты. К О. с. прямого типа действия относят также т. наз. муколитические в-ва, к-рые при непосредств. контакте с мокротой уменьшают ее вязкость. Такими св-вами обладают ряд ферментов (трипсин, химотрипсин, дезоксирибонуклеазы и др.), нек-рые производные аминокислот [напр., ацетилцистеин (II)], бромгексин (III), $NaHCO_3$.



I



II



III

О. с. рефлекторного типа действия раздражают рецепторы в желудке и рефлекторно усиливают секрецию бронхиальных желез, что сопровождается уменьшением вязкости мокроты. Кроме того, они усиливают активность мерцательного эпителия слизистой оболочки воздухоносных путей и стимулируют сокращения гладкой мускулатуры бронхов, что облегчает выведение мокроты. Нек-рые из этих в-в (напр., *апоморфин, ликорин*) относят к рвотным ср-вам, т. к. в больших дозах они вызывают тошноту и рвоту. Кроме того, О. с. рефлекторного типа действия включают препараты нек-рых лек. растений: траву термопсиса (Thermopsis lanceolata семейства бобовых), корень алтея (Althaea officinalis и Althaea armeniaca семейства мальвовых), корень истода (Polygala tenuifolia и Polygala sibirica семейства истодовых), корень солодки (Glycyrrhiza glabra и Glycyrrhiza uralensis семейства бобовых), корневище с корнями синюхи (Polemonium coeruleum семейства синюховых) и др. Отхаркивающий эффект вызывают содержащиеся в названных растениях алкалоиды, сапонины и эфирные масла.

О. с. применяют при заболеваниях легких и дыхат. путей, сопровождающихся образованием вязкой и трудно отделяемой мокроты.

Лит. Машковский М. Д., Лекарственные средства, 10 изд., т. 1, М., 1986, с. 321. *Г. Я. Шварц.*

ОХРА́НА ПРИРО́ДЫ, комплекс естественнонауч. техн.-производств., экономич. и административно-правовых мероприятий, осуществляемых в пределах данного государства или его части, а также в международном масштабе, по охране, рациональному использованию и восстановлению живой (растительность и животный мир) и неживой (почвы, воды, атмосфера, недра, климат и др.) природы. О. п. включает защиту ее и человека от воздействия всех чужеродных хим. сосд. – ксенобиотиков (пром. загрязнения, удобрения, пестициды, препараты бытовой химии, лек. ср-ва и т. п.), к-рые могут нарушать равновесие прир. процессов в биосфере и вызывать гибель живых организмов. Данная статья посвящена в осн. проблемам О. п. от загрязнений предприятиями хим. отраслей пром-сти. О рациональном использовании прир. и вторичных сырьевых ресурсов и энергии подробно см., напр., *Безотходные производства, Обогащение полезных ископаемых*.

Научно-технический прогресс и окружающая среда

Общие положения. К сер. 20 в. опасность необратимых загрязнений и изменений окружающей среды стала одной из глобальных проблем человечества. Усиление антропогенного воздействия на природу обусловлено прежде всего значит. ростом с начала текущего столетия населения Земли (с 1,5 до 5 млрд. чел.), а также еще более быстрым увеличением добычи и переработки прир. ресурсов. Мировые энергетич. мощности и объем пром. продукции удваиваются соотв. каждые 12 и 15 лет. Прогнозы показывают, что индустриальные нагрузки на окружающую среду к нач. 21 в. возрастут в 2,5–3,0 раза. Ежегодно из земных недр извлекается св. 100 млрд. т полезных ископаемых, выплавляется 800 млн. т металлов, вырабатывается более 60 млн. т синтетич. материалов, на поля вносится 500 млн. т удобрений и более 2 млн. т пестицидов и т. д.; используется 13% речных стоков, в водоемы мира сбрасывается 700 млрд. $м^3$ пром. и бытовых

сточных вод; снос с суши твердых в-в в океаны достигает 17,4 млрд. т. Развитие мировой индустрии сопровождается образованием значит. кол-в отходов, к-рых уже сейчас приходится 20 т/год на каждого жителя Земли.

Последствия техногенного влияния на окружающую среду настолько серьезны, что привели к заметному ухудшению экологич. состояния атмосферы, гидросферы и литосферы. Осн. источники загрязнений атмосферы – пром-сть, транспорт, тепловые электростанции. Наиб. доля загрязнений атм. воздуха приходится на оксиды углерода, серы и азота, углеводороды и пром. пыль. Ежегодно в атмосферу Земли выбрасывается (млн. т): CO_2 – $2 \cdot 10^4$, CO – 200, SO_2 – 150, ($NO + NO_2$) – 50, пыль – 250, углеводороды – св. 50; в СССР (всего вредных в-в пром-стью и транспортом) – 100. Каждый из имеющихся в мире автомобилей за пробег длиной 15 тыс. км потребляет в среднем 4350 кг O_2 и выбрасывает выхлопные газы, содержащие примерно 200 в-в, в т. ч. 3250 кг CO_2, 530 кг CO, 27 кг ($NO + NO_2$), 93 кг углеводородов (включая канцерогенные соед.). Кроме того, в результате широкого использования тетраэтилсвинца в качестве антидетонац. добавки к бензину с выхлопными газами выбрасываются оксиды, хлориды, фториды, нитраты и сульфаты свинца. Твердые частицы этих соед. образуют аэрозоли, к-рые оседают в непосредств. близости от автомобильных дорог. Время нахождения мелких частиц свинца в атмосфере составляет от одной до четырех недель.

Насыщение биосферы тяжелыми металлами – одно из наиб. важных глобальных последствий науч.-техн. революции. За всю историю человечества выплавлено ок. 20 млрд. т железа. Его кол-во в материалах, из к-рых изготовлены сооружения, машины, транспортные ср-ва и т. д., составляет ок. 6 млрд. т, остальное кол-во железа рассеяно в окружающей среде, куда ежегодно попадает более 25% его продукции. Др. металлы мигрируют в бо́льших кол-вах: напр., степень рассеивания ртути и свинца достигает 80–90% от их годового произ-ва. При сжигании угля с отходящими газами в атмосферу поступает более 120 млн. т золы, в к-рой нек-рых элементов содержится больше, чем добывается из земных недр: Mg в 1,5 раза, Mo в 3 раза, As в 7 раз, U и Ti в 10 раз, Al, I, Co в 15 раз, Hg в 50 раз, Li, V, Sr, Be, Zr в сотни раз, Ca, Ge в тысячи раз, Y в десятки тысяч раз; в результате они возвращаются на Землю.

Рассеянные элементы способны концентрироваться в растениях, водоемах и почве. В организм человека они могут поступать с продуктами питания, питьевой водой и воздухом. Опасными загрязнениями окружающей среды стали радиоактивные в-ва, образующиеся в результате ядерных взрывов, аварий на АЭС (напр., на Чернобыльской), развития ядерной энергетики. Вследствие накопления загрязнений, в первую очередь нек-рых хладонов, в атмосфере происходит разрушение озонового слоя, предохраняющего земную пов-сть от коротковолнового солнечного излучения.

Загрязнения, поступающие в атмосферу, возвращаются с осадками на Землю и попадают в водоемы и почву. Сточными водами пром-сти агропром. комплекса загрязняются реки, озера и моря. В них поступает более 30 млн. т/год разл. отходов, содержащих соли, нефть и нефтепродукты, удобрения, пестициды и др. Тяжелые металлы в составе загрязнений (Pb, Hg, Zn, Cu, Cd), попавшие в водоемы, активно поглощаются животными и рыбами, к-рые погибают сами или отравляют людей, использующих их в пищу. Известны случаи отравления ртутью, к-рая попадала в организм человека вместе с рыбой (см. также ниже). В результате аварий судов, промывки резервуаров танкеров, утечек нефти при добыче ее в шельфовых зонах в воды океана поступает 12–15 млн. т/год жидкого горючего. Каждая тонна нефти покрывает тонкой пленкой 12 км^2 водной пов-сти и загрязняет до 1 млн. т воды. В настоящее время нефтью и нефтепродуктами загрязнена уже $^1/_5$ акватории Мирового океана. Нефтяная пленка способствует гибели оплодотворенной икры рыб, нарушает процессы фотосинтеза и выделения кислорода, осуществляемого фитопланктоном, т. е. происходит нарушение газо- и влагообмена между атмосферой и гидросферой.

Значит. водопотребление привело к ухудшению экологич. обстановки, напр., в ряде крупных регионов СССР (см. ниже). Так, вследствие безвозвратного изъятия почти всего стока рек Амударья и Сырдарья объем воды в Аральском море за последние 20 лет уменьшился на 54%; уровень моря продолжает падать, а соленость воды в нем, так же как и в Азовском море, повышается.

Огромное кол-во отходов попадает в почву, самоочищение к-рой не происходит или протекает очень медленно. Поэтому в почве интенсивно накапливаются разл. металлы и токсичные в-ва, что способствует постепенному изменению ее хим. состава, снижению плодородия и разрушению экологич. систем.

Большой вред окружающей среде наносит неумелое потребление удобрений (особенно азотных) и пестицидов. Так, в США на 1 т удобрений получают 16 т зерна, а в СССР – только 6 т (1990). Поэтому для интенсификации с.-х. произ-ва в нек-рых районах нашей страны увеличивают нормы внесения в почву азотных удобрений, что приводит к негативным последствиям. Именно в этих районах наблюдались болезни и гибель с.-х. животных из-за потребления ими кормов, содержащих св. 1% нитратов (в расчете на массу сухого корма). Для поднятия урожайности с.-х. культур часто недопустимо увеличивают также нормы опыления объектов пестицидами. В СССР ежегодно в среднем на душу населения расходовалось 1,3 кг пестицидов (в США – 1,9 кг). Однако их использование в хлопко- и рисосеющих районах превышает среднюю величину в сотни раз, но не способствует росту урожайности. Более 95% от вносимого кол-ва пестицидов не достигает, как правило, обрабатываемых объектов и попадает в почву, водоемы и воздух, где постепенно накапливаются. Это приводит к большим потерям флоры вследствие уничтожения насекомых-опылителей пестицидами. Мн. из них являются канцерогенами, обнаруживают мутагенную активность, вызывают у людей аллергич. заболевания. Ежегодно пестицидами в мире отравляется более 1 млн. человек.

В мире сжигается угля и нефти соотв. до 5 и 3,2 млрд. т/год; при этом выделяется $2 \cdot 10^{20}$ Дж тепловой энергии, к-рая рассеивается в окружающей среде, изменяя ее температурный режим. При росте произ-ва энергии на 6% в год в сер. 21 в. начнется повышение средней т-ры планеты (в ряде регионов этот процесс уже происходит). Мощность всех источников энергии на Земле составляет 10^{13} Вт, а мощность поступающей на нее солнечной энергии достигает 10^7 Вт; чтобы исключить глобальное повышение тепловой нагрузки на окружающую среду, мощность земных источников энергии нельзя увеличивать более чем в 10 раз. Возрастание тепловой нагрузки отрицательно влияет на термич. и биол. режимы водостоков, способствует изменению в водоемах р-римости газов в воде, увеличению восприимчивости к заболеваниям живых организмов, замене обычных водорослей синезелеными.

Т. обр., выброс пром. загрязнений приводит к необратимому разрушению как отдельных экологич. систем, так и биосферы в целом, включая воздействие на глобальные физ.-хим. параметры среды. Происходит закисление почв, гибель лесов и опустынивание больших территорий; изменяется видовой состав флоры и фауны во мн. водоемах, загрязняются не только мелкие реки, но и крупные водные объекты (напр., озера Байкал и Ладожское, Азовское и Черное моря), ощущается нехватка пресной воды; атмосфера мн. городов насыщается неорг. и орг. соед., концентрации к-рых выше ПДК; исчезают мн. виды растений и животных, возникают новые болезни, нерационально используются прир. ресурсы – с отходами теряются огромные кол-ва ценных в-в.

В связи с возрастанием негативных изменений в окружающей среде в 70–80-х гг. в мире принято и предусматривается принять большое число международных и регио-

нальных конвенций, соглашений, программ, проектов по разл. проблемам О. п. Примеры: постоянно действующая Программа ООН по окружающей среде (1972); Всемирная стратегия О. п. (1980); Конвенции по охране вод Мирового океана от загрязнения нефтью (1977), флоры и фауны суши (1981), озонового слоя (1985); ежегодные международные конференции (с 1980), посвященные мерам по снижению опасности хлорной продукции, особенно типа «диоксина» – полихлорированных полициклич. соед. (ПХПС) и т. д.

В СССР вопросы охраны окружающей среды отражены в законах и спец. постановлениях о Земле, ее недрах, водах, лесах, атм. воздухе и животном мире. С 1974 в гос. годовые и пятилетние планы экономич. и социального развития включался раздел «Охрана окружающей среды и рациональное использование прир. ресурсов» и введена гос. статистич. отчетность по выполнению соответствующих природоохранных мероприятий. Принимались меры по оздоровлению экологич. обстановки во мн. регионах, в т. ч. по защите от загрязнения озер Байкал и Ладожское; прекращены работы по переброске части стока северных и сибирских рек. Однако в условиях ускорения науч.-техн. прогресса и интенсификации произ-ва развитие пром-сти в ряде районов сопровождается ростом загрязнения биосферы. Поэтому в 1988 было принято постановление «О коренной перестройке дела охраны природы в стране». Для координации работ в этой области была создана спец. правительств. организация – Госкомприрода СССР (1988).

Отходы производства и потребления. Для хим. отраслей пром-сти характерны широкая номенклатура продукции и многообразие разл. по составу и физ.-хим. св-вам отходов производства. Кол-во последних вследствие развития произ-ва непрерывно возрастает, что способствует загрязнению окружающей среды. Между тем выброс в нее отходов нецелесообразен не только экологически, но и экономически, поскольку большинство их представляет собой вторичные материальные ресурсы. Науч.-техн. прогресс позволяет благодаря разработке и внедрению соответствующих процессов и методов, а также оборудования не только резко сократить отходы произ-ва и повысить его эффективность (вследствие значит. снижения расхода сырья и материалов и стоимости продукции), но и обеспечить необходимую защиту окружающей среды от загрязнения пром. выбросами.

Отходы в хим. технологии классифицируют по агрегатному состоянию, токсичности, методам переработки и др. По агрегатному состоянию различают отходы газообразные, жидкие и твердые. Газообразные отходы – выделения хим.-технол. процессов, выбросы из пром. печей, сушилок, отдувочных аппаратов и т. д. Жидкие отходы почти полностью состоят из жидкой фазы и содержат растворенные в воде или иных р-рителях соли, щелочи, к-ты, орг. в-ва, а также примеси взвешенных частиц. Твердые отходы получают в виде порошков, пылей, слитков или затвердевшей массы. К отдельной группе отходов относят т. наз. шламы – остатки, содержащие твердую и жидкую фазы (осадки после фильтрования, седиментации, нейтрализации).

Кроме отходов произ-ва возникают также отходы потребления. Пром. отходы – металлолом, вышедшее из строя оборудование, техн. изделия из пластмасс, резин, стекла и др. Бытовые отходы – пищ. остатки, изношенные одежда, обувь и т. п., использованная тара и т. д.

По токсичности отходы подразделяют на безвредные, токсичные и особо токсичные. Токсичность отходов устанавливают: по эффекту непосредств. воздействия на здоровье людей (хронич. заболевания, канцерогенная или мутагенная активность, поражение разл. органов и др.); по воздействию на животных; по биоаккумулятивным св-вам; по устойчивости в окружающей среде; по св-вам продуктов разложения и т. д.

Типы затрат на природоохранные мероприятия. Отходы, попадающие в атмосферу, гидросферу и литосферу, ухудшают прир. среду. Для поддержания ее на заданном уровне на совр. этапе развития произ-ва требуются значит. затраты:

1) на мероприятия, необходимые для уменьшения поступления выбросов в окружающую среду; 2) на компенсацию социальных последствий от выбросов; 3) на возмещение потерь сырья и продуктов с отходящими газами и сточными водами.

Ущерб, наносимый природе, подразделяется на экономический, социальный и моральный. Экономич. ущерб бывает фактическим, возможным и предотвращенным. Фактич. (расчетный) ущерб – фактич. потери, причиненные народному х-ву в результате загрязнения окружающей среды. Возможный ущерб м. б. нанесен при отсутствии природоохранных мероприятий. Предотвращенный ущерб – разность между возможным и фактич. ущербами в определ. момент времени. При нахождении ущербов от загрязнения атмосферы и водоемов исходят из локальных ущербов. Напр., экономич. ущерб от загрязнения атмосферы включает: ущерб, причиненный повыш. заболеваемостью населения; ущерб сельскому, лесному, жилищно-коммунальному и бытовому хозяйствам; ущерб пром. объектам. Для уменьшения размеров экономич. ущерба необходимо увеличивать выпуск очистных сооружений и повышать их эффективность. Для стабилизации и улучшения состояния окружающей среды в разных странах выделяют ср-ва в размере 1–2,5% от нац. дохода. В СССР затраты на охрану природы за 1981–90 составили 92 млрд. руб. На предприятиях хим.-лесного комплекса для охраны окружающей среды и рационального использования прир. ресурсов закрываются предприятия с устаревшей технологией и создаются новые произ-ва без выбросов или с небольшим кол-вом отходов. Осн. направления организации таких произ-в: разработка принципиально новых процессов и схем получения известных видов продукции, обеспечивающих энергоемкую, ресурсосберегающую комплексную переработку сырья; создание оборотных и замкнутых систем водопотребления; переход от открытых процессов к рециркуляционным; рекуперацию (улавливание и переработку) отходов; создание территориально-пром. комплексов с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов.

Охрана атмосферного воздуха

Промышленные выбросы и источники загрязнений. Осн. выбросами хим. предприятий в атмосферу являются оксиды углерода, азота и серы, сероводород, сероуглерод, аммиак, соед. хлора и фтора, пыль произ-в неорг. и орг. в-в, аэрозоли, фенолы, альдегиды, спирты, амины и др. По агрегатному состоянию все пром. выбросы делят на газообразные, жидкие, твердые и смешанные. Кроме того, эти загрязнения классифицируют: а) по характеру организации отвода и контроля (организованные и неорганизованные); б) по режиму отвода (непрерывные и периодические); в) по т-ре – нагретые (т-ра газопылевой смеси превышает т-ру воздуха) и холодные; г) по локализации (в основном, вспомогат. и подсобном произ-вах); д) по признакам очистки – удаляемые без нее (организованные и неорганизованные) и после нее (организованные). При этом под очисткой газовой смеси понимают отделение от нее или превращ. в безвредное состояние загрязняющего в-ва. В последнем случае оно выбрасывается в атмосферу вместе с газом.

Организованные выбросы поступают в атмосферу через специально сооруженные газоходы, воздуховоды и др. трубопроводы; неорганизованные выбросы попадают в атмосферу как ненаправленные потоки газа в результате нарушений герметичности аппаратуры, отсутствия или неудовлетворит. работы оборудования по отсосу газа в местах загрузки сырья, выгрузки и хранения продукции. Различают также первичные выбросы, поступающие в атмосферу непосредственно от источников загрязнений, и вторичные выбросы, к-рые, являясь продуктами образования первичных выбросов, м. б. более токсичны и опасны.

Источники загрязнений воздушного пространства подразделяют: 1) по назначению – технологические, содержащие

хвостовые газы рекуперац., абсорбц., адсорбц. и др. улавливающих установок, а также продувочные газы из аппаратов и т. п. (для этих источников характерны высокие концентрации вредных в-в и сравнительно малые объемы удаляемого воздуха); вентиляционные (местные отсосы от оборудования и общеобменная вытяжка). 2) по геом. форме – точечные (трубы, шахты, крышные вентиляторы) и линейные (аэрац. фонари, открытые окна, близко размещенные вытяжные шахты и факелы); 3) по месту расположения – незатененные, или высокие, находящиеся в зоне недеформир. ветрового потока (высокие трубы, а также точечные источники, удаляющие загрязнения на высоту, превышающую в 2,5 раза высоту производств. здания); затененные, или низкие, расположенные на высоте в 2,5 раза меньшей высоты здания; наземные, находящиеся вблизи земной пов-сти (открыто расположенное технол. оборудование, колодцы пром. канализации, пролитые токсичные в-ва, сбросы отходов произ-ва); 4) по режиму работы – непрерывного и периодич. действия, мгновенные и залповые, при к-рых за короткий промежуток времени в воздух удаляется большое кол-во вредных в-в (возможны при авариях и сжигании быстрогорящих отходов произ-ва на т. наз. площадках уничтожения). Загрязнения переносятся на большие расстояния с воздушными массами.

Влияние загрязнений на запыленность и прозрачность атмосферы и здоровье человека. Важную роль в проницаемости тепловых лучей играет накопление в атмосфере диоксида углерода. Ежегодно его кол-во возрастает на 0,4%, и в настоящее время концентрация в атмосфере составляет 0,032% (ожидается, что она будет удваиваться каждые 23 года). CO_2 поглощает ИК излучение, что при определенной концентрации газа может вызывать глобальное повышение т-ры («парниковый эффект»).

Наиб. серьезна проблема загрязнения атмосферы соединениями серы. Выбросы SO_2 на одного человека составляли (кг, 1987): в Великобритании – 88, СССР – 91, Финляндии – 119, Чехословакии – 201. Продолжит. действие даже малых концентраций SO_2 приводит к возникновению у человека гастрита, бронхита, ларингита и др. болезней. Есть сведения о связи между содержанием SO_2 в воздухе и уровнем смертности от рака легких. В атмосфере SO_2 окисляется до SO_3. Окисление происходит каталитически под воздействием следовых кол-в металлов, в осн. Mn. Кроме того, газообразный и растворенный в воде SO_2 может окисляться озоном или H_2O_2. Соединяясь с влагой воздуха, SO_3 образует серную к-ту, к-рая с находящимися в атмосфере металлами дает сульфаты.

В зависимости от влажности воздуха и др. условий SO_2 присутствует в атмосфере от неск. часов до неск. дней. Кол-ва SO_2 и SO_4^{2-} неодинаковы по высоте: на небольших высотах кол-во SO_2 больше; соотношение SO_2/SO_4^{2-} уменьшается с высотой. Переносу на дальние расстояния SO_2 и его рассеиванию в верх. слоях атмосферы способствует стр-во высоких дымовых труб. Однако при этом увеличивается время пребывания серосодержащих соед. в воздушной среде и, следовательно, степень превращения SO_2 в H_2SO_4 и сульфаты. Содержащие их кислотные осадки (дождь, град, снег и др.) в районах, где они выпадают, оказывают отрицат. воздействие на водные экосистемы, на рост деревьев и с.-х. культур. Влияние таких осадков на живые организмы, в т. ч. на человека, еще недостаточно исследовано.

Присутствие в атмосфере взвешенных пылевидных частиц сульфатов размерами 0,1–1 мкм приводит к образованию, наряду с кислотными осадками, туманов и снижению прозрачности воздуха, чему способствует повышение его относит. влажности.

Вредное воздействие на организм человека оказывает присутствие в воздухе др. токсичных газовых компонентов. Так, CO инактивирует гемоглобин, обусловливая кислородную недостаточность тканей, и вызывает расстройства нервной и сердечно-сосудистой систем, а также способствует развитию атеросклероза. CS_2 влияет на нервную систему, приводит к острой интоксикации и атеросклерозу. H_2S вызывает головную боль, слабость, тошноту; даже малые концентрации его в газовой смеси могут служить причиной функциональных расстройств центр. нервной и сердечно-сосудистой систем.

Своб. хлор и его соед. влияют на обоняние, световую чувствительность глаз, нарушают дыхание. Соед. фтора резко раздражают кожу и слизистые оболочки; при длит. их воздействии возможны носовые кровотечения, насморк, кашель, склеротич. изменения в легких.

Оксиды азота сильно раздражают легкие и дыхат. пути, приводят к возникновению в них воспалит. процессов; под их влиянием образуется метгемоглобин, понижается кровяное давление, возникают головокружение, потеря сознания, рвота, одышка. Наличие в атм. воздухе углеводородов вызывает раздражение дыхат. путей, тошноту, головокружение, сонливость, расстройства дыхания и кровообращения; нек-рые углеводороды – канцерогенные в-ва.

Пыль. Установлено, что гигиенич. стандарт атмосферы допускает ее запыленность 1,5 т/га, однако в отдельных пром. районах мира она достигает 60 т/га. Частицы пыли какое-то время остаются в атмосфере, образуя т. наз. ядра конденсации, что ограничивает прохождение УФ излучения. Т. обр., запыленность атмосферы способствует уменьшению кол-ва солнечной радиации, достигающей Земли, и вызывает похолодание. Одновременно пыль, падающая на пов-сть ледников, поглощает солнечную энергию и ускоряет их таяние.

Влияние пыли на организм человека обусловлено ее дисперсностью: мелкие частицы проникают в дыхат. пути и раздражают слизистые оболочки. Длит. воздействие очень мелкой пыли может вызывать закупорку пор и снижение потоотделения. У людей, постоянно проживающих в запыленной местности, наблюдаются фиброзные изменения в легких. Пыль, содержащая ядовитые в-ва (As, Hg, Pb), приводит к отравлениям. Напр., свинцовая пыль, обладая кумулятивным действием, изменяет состав крови и костный мозг, вызывает мышечную слабость и паралич лучевого нерва, свинцовые колики и воспаление головного мозга, поражения печени и почек. Ртуть, находящаяся в пыли, проникает в мозг, разрушает нервную систему, ослабляет умственные способности, вызывает импотенцию, ускоряет старение. Асбестовая пыль приводит к фиброзу легких и, кроме того, усиливает вредное действие SO_2.

Тяжелые металлы и неметаллы, выброшенные в атмосферу, включаются в прир. круговорот. Накопление их в почве и воде опасно для всех живых организмов. Ряд элементов (в частности, As и Cr) относят к в-вам, вызывающим раковые заболевания. Отравления Se обычно оканчивается смертельным исходом; воздействие Tl приводит к выпадению волос и др. заболеваниям, особенно у детей, и т. д.

Радиоактивные вещества находятся в атмосфере в пылеобразном состоянии или сцеплены в агрегаты с частицами аэрозолей. Их хронич. воздействие даже в малых дозах нарушает нервную деятельность, ф-ции половых желез, желудочно-кишечного тракта, органов дыхания, работу надпочечников, гипофиза, щитовидной железы, сердечно-сосудистой системы, изменяет форменные элементы крови, вызывает генетич. аномалии.

Контроль за качеством воздушной среды имеет важное значение, т. к. выбросы в атмосферу в разл. странах достигают значит. размеров. Так, в 104 городах СССР загрязнение воздуха в отдельные дни в 10 раз превышало установл. нормы (1988). Для такого контроля используют след. показатели: $ПДК_{р.з.}$ – предельно допустимая концентрация хим. в-ва в воздухе рабочей зоны, мг/м^3; $ПДК_{м.р.}$, $ПДК_{с.с.}$ – соотв. макс. разовая и среднесуточная предельно допустимые концентрации хим. в-ва в воздухе населенных мест, мг/м^3. В зависимости от значения ПДК хим. в-ва в воздухе классифицируют по степени опасности (см. *Токсич-*

ность). При одноврем. присутствии в атмосфере k вредных в-в (с концентрациями $c_1, c_2, \ldots, c_n$) однонаправл. действия их безразмерная суммарная концентрация не должна превышать 1:

$$c_{см} = \frac{c_1}{ПДК_1} + \frac{c_2}{ПДК_2} + \cdots + \frac{c_k}{ПДК_k} < 1.$$

Для нагретых загрязнений предельно допустимый выброс определяют по ф-ле:

$$ПДВ^н = \frac{ПДК \cdot H^2 \sqrt[3]{V_1 \Delta T}}{A_1 F m n}.$$

При этом концентрация вредного в-ва в отходящем газе около устья источника загрязнений (напр., дымовой трубы) должна быть не более нек-рой макс. концентрации, вычисляемой по ф-ле:

$$c^н_{м,тр} = \frac{ПДК \cdot H^2}{A_1 F m n} \sqrt{\Delta T / V_1}.$$

Для холодных выбросов расчет проводят по ф-лам:

$$ПДВ^х = \frac{8ПДК \cdot H \sqrt[3]{H V_1}}{A_2 F n D},$$

$$c^х_{м,тр} = \frac{8ПДК \cdot H \sqrt[3]{H}}{A_2 F n D}.$$

В этих ф-лах H высота дымовой трубы, м; V_1 – объем газовоздушной смеси за время τ, м^3/с; ΔT – разность между т-рами выбрасываемой смеси и атм. воздуха; A_1, A_2 – коэф., зависящие от условий вертикального и горизонтального рассеивания вредных в-в в воздухе (120–240); F – безразмерный коэф., учитывающий скорость оседания в воздухе вредных в-в (для газов $F = 1$); m, n коэф., учитывающие условия выхода газов из источника загрязнений; D диаметр устья трубы, м.

Контроль за качеством воздуха осуществляют спец. службы на предприятиях, а также гос. и ведомств. органы.

Защита воздуха от пыли. Последняя образуется гл. обр. в технол. процессах, связанных с измельчением в-в, перемешиванием и транспортированием сыпучих материалов. Для удаления пыли используют циклоны, мокрые пылеуловители и фильтры. Осн. критерий выбора типа оборудования степень очистки, к-рая зависит от св-в пыли и параметров газового потока. Пром. пыли, уловленные в разл. установках, используют в качестве целевых продуктов и сырья в исходных произ-вах (в т. ч. строительных), в с. х-ве. Сильнотоксичные пыли подлежат подземному захоронению или ликвидации сжиганию (см. также *Пылеулавливание*).

Защита воздуха от газо- и каплеобразных примесей. Методы очистки отходящих газов подразделяют на некаталитические и каталитические. С помощью первых методов примеси выводятся из газовой смеси путем конденсации или поглощения жидкими либо твердыми сорбентами. При каталитич. методах примеси не выделяются из системы, а превращаются в др. в-ва, к-рые остаются в газовой смеси или затем удаляются (см. также *Газов очистка, Каплеулавливание, Туманоулавливание*).

Охрана водного бассейна

Улучшение водообеспечения – одна из главных экологич. проблем человечества. Вследствие роста потребления воды в с. х-ве, пром-сти, на коммунально-бытовые нужды и др. причин (вырубка лесов, осушение болот и т. д.) и усиливающегося загрязнения водоемов пром. стоками и отходами во мн. регионах мира возник острый дефицит ресурсов пресных вод (см. *Вода*). Напр., в Средней Азии своб. водные ресурсы практически отсутствуют. В этих условиях для хим. отраслей пром-сти важную роль играют рациональное водопотребление, *водоподготовка* и очистка сточных вод.

Водопотребление. На предприятиях хим.-лесного комплекса воду используют для производств. и хозяйств.-бытовых нужд. Потребление свежей воды на каждом предприятии достигает огромных размеров и сопровождается образованием сточных вод (см. ниже), сброс к-рых загрязняет водоемы. С учетом этого для сокращения потребления свежей воды и уменьшения кол-ва сточных вод проводят разл. мероприятия: разрабатывают и применяют безводные и маловодные технол. процессы; совершенствуют действующие произ-ва; внедряют аппараты воздушного охлаждения, повторно используют в оборотных и замкнутых системах очищенные сточные воды.

Осн. кол-во воды (до 80%) на предприятиях служит для охлаждения оборудования, газообразных и жидких продуктов. Охлаждающая вода не соприкасается с материальными потоками и циркулирует в оборотных системах (условно чистая вода); она многократно нагревается до 40–45 °С и охлаждается в вентилируемых градирнях или брызгальных бассейнах. В результате испарения безвозвратно теряется значит. кол-во воды. Кроме того, для предотвращения инкрустаций, коррозии, биол. обрастания аппаратов и трубопроводов часть оборотной воды выводится из системы на очистку (продувочная вода). Указанные потери компенсируются подачей в систему свежей воды. В целом по хим пром-сти и предприятиям по произ-ву удобрений коэф. использования воды $K = 0{,}73$ (на нек-рых предприятиях 0,85–0,95), а доля оборотной воды достигла 82,5% (1985). Ее кол-ва для произ-в ряда хим. продуктов (СССР, 1990) приведены в таблице.

УДЕЛЬНЫЕ РАСХОДЫ ВОДЫ И КОЛИЧЕСТВА СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

(на 1 т продукции)

Продукция	Расход оборотной и последовательно используемой воды, м^3	Расход свежей воды из источника, м^3	Общий расход воды, м^3/т	Безвозвратное потребление и потери воды, м^3	Кол-во сточных вод, м^3
Удобрения					
азотные	57,3	4,3	61,6	3,4	0,9
сложные	47	5	52	2,1	2,3
Хим. ср-ва защиты растений	290	2	292	1,25	0,75
Сода					
кальцинированная	120	5	125	3	15,2
каустическая (известковый способ)	122	1,5	123,5	1,5	0
Серная к-та	72	5	77	2	3
Поликарбонатные и полиформальдегидные смолы	1028	50	1078	39	11
Синтетич. волокна	2300	290	2590	95	195
Нефтеперерабатывающих и нефтехим. произ-в (в расчете на 1 т нефти)	51	1,4	52,4	1,1	0,3

Осн. направление рационального потребления воды – создание замкнутых систем водоснабжения, исключающих образование к.-л. отходов и сброс сточных вод в водоемы, т. е. многократное использование воды и переработка всех загрязняющих в-в. Удаление примесей из сточных вод осуществляют с помощью эффективных методов очистки. Подпитка замкнутых систем свежей водой допускается при нехватке очищенных стоков для восполнения потерь воды в этих системах. Применение свежей воды возможно также в производств. процессах, в к-рых очищенные сточные воды нельзя использовать по условиям технологии или гигиены. Организация замкнутых систем целесо-

образна, если затраты на рекуперацию воды и в-в, выделенных из стоков и переработанных до товарных продуктов или вторичного сырья, ниже затрат на водоподготовку и очистку сточных вод до показателей, позволяющих сбрасывать их в водоемы без загрязнения последних. На действующих предприятиях внедрение замкнутых систем происходит постадийно с постепенным увеличением доли оборотного водоснабжения.

Очистка сточных вод. Классификация стоков. В зависимости от условий образования различают сточные воды: промышленные; атмосферные (образуются в результате выпадения атм. осадков и, загрязняясь минер. и орг. в-вами, стекают с территории предприятий); хозяйственно-бытовые (содержат примерно 42% минеральных и 58% по массе орг. примесей).

Пром. сточные воды представляют собой жидкие отходы, к-рые образуются при переработке неорг. и орг. сырья. Источники сточных вод в технол. процессах: 1) воды, образующиеся при протекании хим. р-ций (загрязнены их продуктами и исходными в-вами); 2) воды, находящиеся в виде своб. и связанной влаги в сырье или исходных продуктах и выделяющиеся при их переработке; 3) воды от промывок сырья, продуктов и оборудования; 4) маточные водные р-ры; 5) водные экстракты и абсорбенты; 6) хладагенты; 7) прочие – воды вакуум-насосов, конденсаторов смешения, установок гидрозолоудаления, от мытья тары и др. Кол-ва образующихся сточных вод определяются видом хим. произ-ва (см. табл.).

Сточные воды загрязнены исходным сырьем, всевозможными неорг. и орг. в-вами. Напр., сточные воды произ-в неорг. солей содержат к-ты, щелочи, фториды, сульфаты и др.; сточные воды произ-в основного орг. и нефтехим. синтеза – жирные к-ты, спирты, альдегиды, кетоны, ароматич. соед. и т. п. В состав стоков произ-в мн. продуктов, кроме р-римых в воде, входят коллоидные примеси, а также взвешенные (мелко- либо грубодисперсные) в-ва, плотность к-рых м. б. больше или меньше плотности воды. Концентрации в сточных водах указанных примесей весьма неодинаковы.

Ежегодно во внутр. водоемы и моря сбрасывают 150 км^3 сточных вод, в т. ч. 40 км^3 без к.-л. очистки. Сброс неочищенных сточных вод в водоемы изменяет качество прир. вод: снижается pH; повышается содержание тяжелых металлов и неметаллов (Pb, Hg, Cd, Zn, As), нитратов и нитритов, фосфатов, ПАВ, пестицидов и продуктов их распада; уменьшаются содержание кислорода и прозрачность; увеличивается кол-во вирусов и бактерий.

Классификация методов очистки. Для потребления в оборотных системах и технол. процессах сточные воды подвергают очистке до необходимого качества, к-рое зависит от вида хим. произ-ва. В пром-сти применяют мех., хим., физ.-хим., биохим. и термич. методы очистки, подразделяемые на рекуперационные и деструктивные. Рекуперац. методы предусматривают извлечение из сточных вод и дальнейшую переработку всех ценных в-в. С помощью деструктивных методов в-ва, загрязняющие сточные воды, подвергаются разрушению путем окисления или восстановления; продукты деструкции удаляются из стоков в виде газов или осадков.

Мех. методы используют для предварит. очистки сточных вод. Хим. и физ.-хим. методы очистки применяют раздельно, а также для достижения наиб. эффекта в сочетании с мех. и биохим. методами; физ.-хим. очистка благодаря определенным преимуществам (см. ниже) м. б. использована вместо биохимической. Классификация осн. методов очистки приведена на рис. 1.

Мех. очистку осуществляют методами процеживания, отстаивания и фильтрования для выделения из сточных вод нерастворимых грубодисперсных примесей.

Процеживание через наклонные решетки из металлич. прутьев (расстояние между ними 15–20 мм) или через сетки с отверстиями 0,5–1 мм проводят для защиты очистных

сооружений от попадания со сточными водами камней, кусков дерева, тряпок и т. п.

Цель отстаивания (см. *Осаждение*) – удаление твердых и жидких нерастворимых примесей. Для этого используют отстойники периодич. и непрерывного действия, к-рые по направлению движения сточных вод делят на горизонтальные, вертикальные и радиальные. Загрязнения с плотностью, меньшей, чем у воды (нефтепродукты, смолы и др.), удаляют при всплывании их в горизонтальных и радиальных нефтеловушках, к-рые по устройству мало отличаются от отстойников. Нефтепродукты, всплывающие на пов-сть воды, с помощью нефтесборных труб удаляются на дальнейшую переработку. Степень очистки 60–70%.

Для повышения эффективности отстаивания и всплывания примесей применяют тонкослойные горизонтальные и радиальные отстойники и ловушки, состоящие из водораспределит., водосборной и отстойной зон. Последняя разделена трубчатыми или пластинчатыми элементами на ряд слоев небольшой глубины (до 150 мм), что ускоряет отстаивание и позволяет уменьшить размеры аппаратуры.

Осаждение взвешенных частиц из сточных вод интенсифицируют воздействием на них центробежных и центростремит. сил в низконапорных (открытых) и напорных гидроциклонах. Для выделения тяжелых примесей используют открытые гидроциклоны разл. конструкций, в т. ч. многоярусные, где реализован принцип тонкослойного отстаивания. Среди напорных гидроциклонов распространены конические, к-рые эффективнее открытых, но потребляют больше энергии. В ряде случаев осадки из сточных вод выделяют в отстойных центрифугах (см. *Центрифугирование*).

Тонкодиспергир. твердые или жидкие в-ва выделяют из сточных вод фильтрованием через пористые перегородки под действием гидростатич. давления столба жидкости, повыш. давления над перегородками и вакуума после них. В качестве перегородок применяют металлич. перфорир. листы и сетки из кислотостойкой стали, алюминия, никеля, меди, латуни и др., разл. ткани, керамику и слои зернистых материалов (кварцевый песок, дробленый гравий, коксовая мелочь, бурый или каменный уголь, торф и т. д.). Выбор перегородок зависит от св-в сточных вод, т-ры и давления фильтрования, а также от конструкций фильтров.

При больших объемах сточных вод используют фильтры с сетчатыми элементами (микрофильтры и барабанные сетки) и с зернистым слоем. Фильтр последнего типа представляет собой резервуар, в ниж. части к-рого размещено дренажное устройство для отвода воды. На дренаж укладывается слой поддерживающего материала, а затем фильтрующий материал. Фильтры с зернистым слоем подразделяют на открытые (высота слоя 1–2 м), закрытые (0,5–1,0 м; напор воды создается насосами), медленные (для очистки некоагулир. сточных вод, скорость фильтрования 0,1–0,3 м/ч) и скоростные (12–20 м/ч). Промывку фильтров осуществляют очищенной водой, подавая ее в кол-ве 6–7 л/(м^2·с) через зернистый слой снизу вверх; для облегчения промывки слой иногда разрыхляют путем продувки сжатым воздухом.

Для удаления примесей, к-рые самопроизвольно плохо отстаиваются, используют *флотацию*. Наиб. распространены установки напорной флотации. В них сточные воды сначала насыщаются воздухом в напорной емкости при давлении 0,15–0,40 МПа, затем водовоздушная смесь поступает во флотац. камеру, работающую при атм. давлении. В камере воздух выделяется в виде пузырьков, к-рые, поднимаясь, захватывают взвешенные частицы. Пенный слой, образующийся на пов-сти воды и содержащий загрязнения, удаляется из камеры. Достоинства процесса: высокая степень очистки (85–98%), широкий диапазон выделяемых из воды примесей, небольшие капитальные затраты, бóльшая скорость по сравнению с отстаиванием, возможность получения шлама меньшей влажности.

Для укрупнения дисперсных частиц с целью ускорения процессов осаждения тонкодиспергир. примесей используют

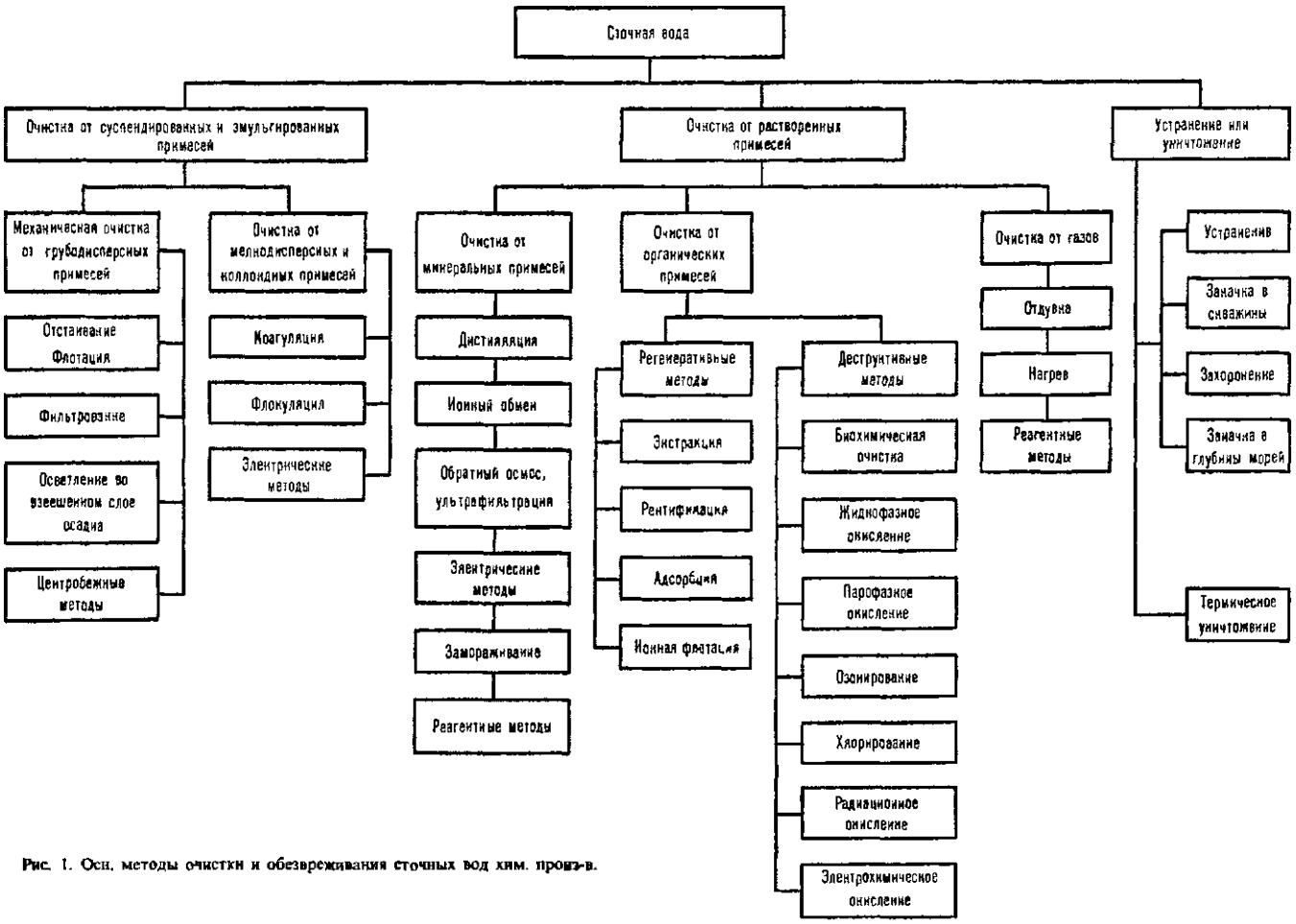


Рис. 1. Осн. методы очистки и обезвреживания сточных вод хим. произ-в.

разл. коагулянты (напр., оксихлорид и сульфат алюминия, алюминат натрия, сульфаты и хлорид железа) и флокулянты (полиакриламид и др.), дозы к-рых зависят от концентрации загрязнений. Напр., коагуляитная очистка включает след. стадии: дозирование и смешение коагулянтов со сточными водами (в дырчатых, перегородчатых, вертикальных и с лопастными мешалками смесителях); хлопьеобразование (в вихревых, перегородчатых, водоворотных камерах); осаждение (в отстойниках или гидроциклонах). При электрокоагуляции сточные воды пропускают через электролизер с р-римыми стальными или алюминиевыми анодами. Под действием электрич. тока металл растворяется, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия; последние, встречаясь с группами OH^-, образуют хлопьевидные гидроксиды, и происходит интенсивная коагуляция.

Р-римые примеси удаляют из сточных вод с помощью хим. и физ.-хим. методов.

Химическая очистка связана с использованием разл. реагентов, к-рые вводятся в стоки и вступают во взаимод. с вредными примесями; последние окисляются или восстанавливаются с получением малотоксичных в-в либо переводятся в малорастворимые соед. и отделяются в виде осадков, к-рые захороняют, складируют или используют как сырье. Наиб. широко применяют методы нейтрализации и окисления активным хлором, кислородом воздуха, озоном и др.

Нейтрализацию проводят путем окисления кислых и щелочных сточных вод, добавления ряда реагентов [наиб. дешевый – известковое молоко, содержащее 5–10% активной $Ca(OH)_2$], фильтрованием кислых вод через нейтрализующие в-ва и поглощением кислых газов щелочными сточными водами или абсорбцией аммиака кислыми водами.

Хлор, хлорную известь, гипохлориты, хлораты, диоксид хлора используют как окислители для очистки сточных вод от сероводорода, неорг. гидросульфидов, метилсернистых соед., фенолов, цианидов и др. При очистке озоном последний в виде озоновоздушной или озонокислородной смеси, содержащей 3% по объему O_3, подают в сточные воды; для увеличения пов-сти контакта газовую смесь диспергируют. Окисление с помощью озона позволяет одновременно обесцвечивать сточные воды, устранять привкусы и запахи, а также осуществлять деструкцию фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, соед. мышьяка, ПАВ, красителей, канцерогенных ароматич. углеводородов, пестицидов и др.

Физико-химическая очистка. Для глубокой очистки сточных вод от растворенных орг. в-в после биохим. очистки (см. ниже), а также в локальных установках, если концентрация этих в-в в стоках невелика и они биологически не разлагаются или сильно токсичны, применяют разл. адсорбц. процессы (см. *Адсорбционная очистка, Адсорбция*). Такая очистка м. б. рекуперативной, т. е. с извлечением из адсорбента примесей и их утилизацией, или деструктивной – с разрушением примесей и адсорбента и выбросом продуктов деструкции. В качестве адсорбентов используют активные угли, силикагель, цеолиты и др., а также нек-рые отходы (шлаки, золы, опилки и т. д.).

Ионообменная очистка наиб. распространена для обессоливания воды (см. *Ионный обмен*). Разработаны процессы

очистки с применением прир. и синтетич. ионообменных сорбентов (см. *Иониты*). Для очистки сточных вод от фенолов, масел, орг. к-т и др. используют *экстракцию жидкостную*; она м. б. экономически целесообразна, если стоимость извлекаемых в-в компенсирует все затраты на его проведение. Обратный осмос и ультрафильтрацию (см. *Мембранные процессы разделения*) применяют для удаления из воды минер. солей и в локальных установках для извлечения др. примесей; эффективность очистки зависит от св-в мембран. Для удаления из стоков токсичных газов чаще всего проводят десорбцию с помощью инертного компонента в насадочных или тарельчатых колоннах при нагр. (см. *Абсорбция*).

Биохимическая очистка служит осн. методом обезвреживания сточных вод от орг. загрязнителей, к-рые окисляются микроорганизмами. На практике широко распространены аэробные процессы, протекающие в естеств. условиях на спец. участках земли (т. наз. полях орошения или фильтрации) либо в искусств. сооружениях (аэротенках и биофильтрах).

Аэротенки – железобетонные аэрируемые резервуары. Очистка происходит по мере прохождения через аэротенк аэрируемой смеси сточных вод и активного ила. Последний включает скопление микроорганизмов (в осн. 12 видов бактерий и простейших) и твердый субстрат (отмершая часть остатков водорослей и водных организмов). Хим. состав активного ила определяется составом сточных вод (см. также ниже); напр., для стоков произ-в азотных удобрений ил имеет состав $C_{90}H_{167}O_{52}N_{24}S_8$. Качество ила зависит от скорости его осаждения и степени очистки сточных вод.

Орг. в-ва с помощью белка-переносчика попадают внутрь клеток микроорганизмов, где происходит окисление примесей, сопровождаемое выделением энергии и синтезом новых в-в с затратой энергии. Роль катализаторов превращений орг. примесей выполняют ферменты. Для разрушения сложной смеси орг. в-в необходимо 80–100 разл. ферментов. Микроорганизмы потребляют только растворенный в стоках кислород; насыщение им воды осуществляют аэрацией. При очистке образуется избыток активного ила, к-рый утилизируют (см. ниже).

В биофильтрах (колонны с фильтрующим материалом) очистка происходит при фильтровании стоков через слой загрузки (котельный шлак, щебень, гравий, керамзит и др.), покрытый пленкой микроорганизмов. Биопленка выполняет ту же ф-цию, что и активный ил. Однако в ней число микроорганизмов меньше, чем в иле, поэтому окислит. мощность биофильтров ниже мощности аэротенков.

Для интенсификации аэробной очистки сточных вод вместо воздуха начинают использовать техн. кислород.

Очистку высококонц. стоков и обезвреживание осадков осуществляют анаэробно, т. е. без доступа кислорода в спец. аппаратах – метантенках; образующийся газ (63–65% CH_4, 32–34% CO_2) м. б. использован для энергетич. нужд.

По сравнению с биохим. методами физ.-хим. методы очистки сточных вод обладают след. преимуществами: позволяют выделять токсичные, биохимически неокисляемые орг. загрязнения и рекуперировать разл. в-ва; менее чувствительны к изменениям состава и кол-в стоков и обеспечивают их более глубокую и стабильную очистку; характеризуются лучшей изученностью кинетики, а также вопросов моделирования и оптимизации процессов очистки, что обеспечивает правильный выбор и расчет аппаратуры; не связаны с контролем за жизнедеятельностью микроорганизмов; позволяют полностью автоматизировать процессы очистки.

Термическая очистка. Сильно минерализованные и очень токсичные сточные воды, к-рые не удается очистить перечисл. методами, термически обезвреживают или закачивают в подземные скважины. При термич. обезвреживании жидкие отходы концентрируют с послед. выделением растворенных в-в; подвергают обработке с целью жидкофазного окисления орг. в-в, а также их окисления в присутствии катализатора при атм. или повыш. давлении; перерабатывают с помощью огневого метода непосредственным распылением в топочные газы. Концентрирование примесей производят в одно- и многоступенчатых выпарных установках, а выделение солей – в кристаллизаторах или распылит. сушилках. Установки жидкофазного окисления орг. в-в растворенным кислородом воздуха позволяют обезвреживать стоки с низким содержанием примесей без предварит. концентрирования; полученные при этом продукты остаются в сточных водах, но не содержат вредных в-в.

При огневом обезвреживании горючие пром. отходы, содержащие примеси мазута, масел и нефтепродуктов, отработанные р-рители, спирты, эфиры сжигают в спец. установках без добавления топлива. Негорючие сточные воды распыляют в топочные газы с т-рой 900–1000 °С. При этом вода полностью испаряется, орг. примеси сгорают, превращаясь в газообразные продукты, а минер. в-ва образуют твердые или расплавл. частицы. Для сжигания горючих и негорючих сточных вод пригодны камерные, шахтные, циклонные печи и печи с псевдоожиж. слоем. Установки м. б. с очисткой и без очистки отходящих в атмосферу газов, с рекуперацией и без рекуперации теплоты. Огневой метод требует большого расхода топлива (обычно 250–300 кг условного топлива на 1 т стоков) на испарение воды и полного сгорания токсичных примесей.

Эффективность методов очистки и их выбор. Перед подачей на очистные сооружения сточные воды обычно поступают в аппараты, в к-рых усредняются их состав и расход. Эффективность разл. методов очистки: механических – 50–70%, химических – 80–90%, физико-химических – 90–95%, биохимических – 85–95%.

Метод очистки и инженерное оформление соответствующего процесса выбирают, принимая во внимание: 1) санитарные и техн. требования к качеству очищенных вод и направления их дальнейшего использования; 2) кол-во стоков; 3) наличие на предприятии необходимых для их обезвреживания энергетич. и материальных ресурсов (пар, топливо, сжатый воздух, электроэнергия, сорбенты, реагенты), а также площадей для сооружения очистных установок; 4) эффективность обезвреживания сточных вод.

В качестве примера правильного учета упомянутых факторов, охраны и рационального использования водных ресурсов служит осуществленная в Первомайском пром. узле (Украина) замкнутая система водопотребления (рис. 2). В нее

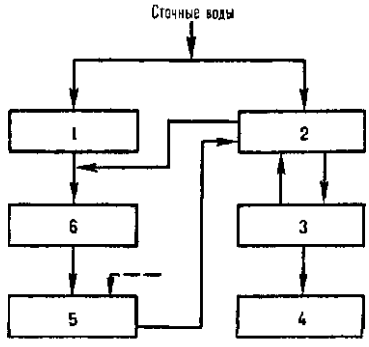


Рис. 2. Схема водопотребления Первомайского пром. узла (Украина): 1 – город и пром. предприятия; 2 – хим. завод и ТЭЦ; 3 – установка термич. опреснения минерализов. вод; 4 – полигон подземного захоронения конц. рассолов; 5 установка доочистки сточных вод; 6 – сооружения биохим. очистки сточных вод.

включены сточные воды города, ТЭЦ, хим. завода и иных пром. предприятий. В каждом хим. произ-ве предусмотрены самостоят. водооборотные циклы с локальными очистными установками и повторное использование очищенных стоков. На общезаводских сооружениях проводится биохим. очистка сточных вод предприятий пром. узла, а также городских вод. Минерализов. воды опресняют на термич. установке, а концентрир. рассолы захороняют в подземные скважины. Отходы после очистки сточных вод и отходы хим. произ-ва перерабатывают с получением белково-витаминного концентрата, азотных удобрений, Na_2SO_4, поливинилхлоридных плиток. В результате потребление пром.

узлом свежей воды снизилось в 6 раз, а загрязнение водоемов сведено к минимуму.

Рекуперация твердых отходов

Общие положения. В связи с ускоренным развитием хим. отраслей пром-сти кол-во твердых отходов произ-ва в мире возрастает, достигнув только в СССР 100 млн. т/год (1988). Поэтому их рекуперация занимает важное место в системе мероприятий по охране окружающей среды.

К числу твердых отходов хим. произ-в относят разл. осадки, шламы, огарки, золу, пыль, смолы, пластмассы, резины, хвосты флотац. обогащения и др. Часто в отходы попадают неиспользуемое сырье и бракованные готовые продукты. Все виды этих отходов м. б. использованы как исходное сырье в иных отраслях пром-сти. Это позволяет значительно экономить первичные сырье и материалы и создавать экологически безопасные ресурсосберегающие произ-ва.

Переработка крупнотоннажных отходов. Экологически и экономически особенно важна переработка крупнотоннажных отходов, наиб. интересные примеры к-рой приведены ниже.

Пиритные огарки. При получении H_2SO_4 из серного колчедана после выделения осн. кол-ва серы остается твердый рассыпчатый порошок – пиритный огарок (на каждую тонну к-ты 0,6 т огарка). Последний содержит 40–63% Fe, 1–2% S, 0,33–47% Cu, 0,42–1,35% Zn, 0,32–0,58% Pb, 10–20 г/т драгоценных металлов. Огарки используют в осн. в цементной пром-сти (минерализующая добавка к портландцементной шихте); предложены процессы извлечения цветных металлов, а также произ-ва чугуна и стали. Начинают функционировать установки по комплексной переработке пиритного концентрата методом плавки в жидкой ванне.

Фосфогипс – отход произ-ва экстракционной фосфорной к-ты сернокислотным способом. На 1 т к-ты при переработке апатитового или фосфоритового концентрата получают соотв. 4,25 и 5,6 т фосфогипса – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ с примесями фосфатов. Осн. масса фосфогипса сбрасывается в отвалы; организация таких отвалов требует больших капитальных и эксплуатац. затрат. Наиб. рациональные направления утилизации фосфогипса – получение гипсовых вяжущих в-в и цемента (по этой технологии перерабатывают 2,5% производимого в мире фосфогипса). Др. направления использования: для произ-ва H_2SO_4 и извести восстановлением $CaSO_4 \times 2H_2O$ с помощью кокса или продуктов конверсии прир. газа; для получения сульфата аммония обработкой суспензии фосфогипса р-ром $(NH_4)_2CO_3$ (процесс не получил пром. развития из-за невысоких агрохим. качеств сульфата аммония и больших объемов его получения в др. произ-вах, напр. при очистке коксового газа); для внесения в почву как местное минер. удобрение (содержит 0,5% по массе неотмытой H_3PO_4); для хим. мелиорации солонцовых почв (при внесении гипса в такие почвы образуется Na_2SO_4, к-рый легко из них вымывается; для гипсования солонцов на 1 га почвы вносят 6–7 т фосфогипса). В с. х-ве, цементной и др. отраслях пром-сти СССР использовалось более 2 млн. т фосфогипса (1990).

Галитовые отходы образуются в произ-ве хлорида калия из сильвинита (2,5–3,0 т на 1 т удобрения). Они содержат в осн. NaCl, а также небольшие кол-ва KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ и др. Бо́льшую часть отходов складируют в отвалах (в СССР св. 500 млн. т, 1990), направляют на захоронение в выработанные шахты или растворяют в воде и закачивают в подземные поглощающие горизонты. Для складирования и захоронения таких отходов необходимы значит. площади земель, к-рые выводятся из с.-х. произ-в. Направления использования: выработка техн. или пищевой поваренной соли; приготовление рассолов для получения кальцинир. соды или хлора и каустич. соды (диафрагменный электролиз р-ров NaCl). Из ежегодно образуемых 50–60 млн. т отходов в СССР использовалось до 20 млн. т (1990).

Отходы пластмасс подразделяют на производственные и потребления. Направления утилизации технол. отходов (глыбы, слитки, обрезки и др.): мех. переработка с целью приготовления той же продукции, при получении к-рой они образовались, и менее ответств. изделий (напр., с.-х. пленка и мешки для минер. удобрений, тара для упаковки хим. реактивов и товаров бытовой химии, детские игрушки); хим. переработка с получением чистых полимеров, пластификаторов, мономеров и их производных; термич. переработка, напр. пиролиз с образованием сырья для орг. синтеза и углеродсодержащего остатка (основа активных углей, используемых в системах очистки отходящих газов и сточных вод). Загрязненные пром. и бытовые отходы примсняют для строит. нужд (наполнители; разл. изделия – плиты, блоки, трубы, кровля и др.); переработка таких отходов наиб. трудоемка, поскольку связана с их сбором, сортировкой, очисткой от посторонних примесей, уплотнением и гранулированием. Нек-рые виды пластмасс (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) способны к биодеструкции, т. е. могут разлагаться под действием бактерий, плесени и грибков; для интенсификации процесса добавляют крахмал и Fe_2O_3, к-рые служат центрами биораспада. Разрушение пластмасс возможно под действием УФ излучения; однако продукты распада отходов загрязняют окружающую среду. Осн. направления переработки: пиролиз, деполимеризация с получением исходных продуктов; вторичная переработка.

Отходы резиновых технических изделий. Из таких отходов на долю изношенных покрышек приходится 90%. Для переработки покрышки превращают в резиновую крошку; при этом текстильный и металлич. корд отделяют соотв. воздушными и магн. сепараторами. Крошку используют для произ-ва регенерата и строит. работ (битумно-резиновые антикорроз. мастики, гидроизоляц. и кровельные рулонные материалы и др.). Нек-рое кол-во отходов применяют для изготовления изделий широкого потребления (резиновых трубок, ковриков, рукавиц, фартуков и т. д.). Остальную часть этих отходов вывозят на свалки или сжигают. Одно из возможных направлений их использования – пиролиз с получением жидких углеводородов (топливо) и твердого остатка – кокса (сырье для получения сажи или активного угля).

Кислые гудроны – один из осн. отходов, образующихся при сернокислотной очистке масел, парафинов, керосиногазойлевых фракций, а также в произ-вах сульфонатных присадок, синтетич. моющих ср-в, флотореагентов. Эти отходы представляют собой смолообразные вязкие массы, содержащие H_2SO_4 (15–70%), воду и орг. в-ва (сернистые соед., смолисто-асфальтеновые в-ва и др.). Наиб. перспективные продукты утилизации: SO_2, перерабатываемый в H_2SO_4, высокосернистые коксы, дорожные битумы.

Отходы очистки сточных вод. К этим отходам относятся многочисл. осадки, состав к-рых весьма разнообразен. Напр., при биохим. очистке сточных вод образуется избыточный активный ил, содержащий 99% влаги и ок. 160 г биомассы на 1 м^3 жидкости; в расчете на сухое в-во в состав ила входят 37% белков, 20–35% аминокислот и витамины группы В. Для обеззараживания ил обезвреживают, уплотняют, стабилизируют и подвергают термич. переработке с получением белково-витаминных кормовых продуктов для с.-х. животных и техн. витамина B_{12}.

Кроме перечисл. твердых отходов для хим.-лесного комплекса характерна также обширная номенклатура др. отходов, к-рые еще недостаточно используются.

Охрана окружающей среды от теплового загрязнения

Тепловое загрязнение окружающей среды происходит в результате протекания экзотермич. технол. процессов, потерь теплоты от нагретых пов-стей оборудования (печей, реакторов, сушилок, теплообменников и т. п.), с топочными газами, с готовой продукцией и отходами, с горячей водой и паром, отработанными в технол. установках, и др. Наиб. кол-во теплоты выделяется в произ-вах аммиака, азотной и серной к-т, соды, мономеров для СК и т. д. Вся выделяю-

щаяся теплота представляет собой вторичные энергетич. ресурсы (ВЭР) и, наряду с горючими отходами, утилизируется.

Для умсиьшения потерь теплоты в окружающую среду технол. оборудование уплотняют и изолируют; охлаждают горячую воду в теплообменниках, градирнях и прудах-испарителях; разрабатывают технол. процессы с выделением миним. кол-в отходящих газов, горячей воды и горючих отходов; используют ВЭР в замкнутых энерготехнол. циклах (см. *Эксергетический анализ*); сжигают горючие отходы всех видов в установках, снабженных котлами-утилизаторами, с выработкой пара, горячей воды и электроэнергии; используют теплоту дымовых газов в рекуператорах для подогрева воздуха, топлива или технол. сырья, а также для выработки пара. Степень утилизации горючих ВЭР составляет: на предприятиях по произ-ву минер. удобрений – 50%, в нефтепереработке и нефтехимии – 90%, на химических – 92% (1988). В меньшей степени утилизируется теплота отходящих газов.

Роль химии в защите окружающей среды

Хим. отрасли пром-сти относятся к отраслям х-ва, оказывающим отрицат. влияние на природу. Одновременно они имеют важное значение для осуществления мероприятий по ее охране: в разнообразную гамму хим. продукции входят разл. реагенты, сорбенты, ионообменные материалы, катализаторы и др., к-рые широко используются в системах очистки отходящих газов и сточных вод. На основе достижений хим. науки и произ-ва разработаны и создаются экологически чистые виды топлив (см., напр., *Альтернативные топлива, Водородная энергетика*); новые электрохим. источники энергии, напр. свинцово-кислотные аккумуляторы для применения на транспорте (в т. наз. электромобилях); методы локализации загрязнений Мирового океана нефтью и нефтепродуктами; новые методы опреснения воды (подсчитано, что благодаря эффективному опреснению площади, пригодные для проживания, могут возрасти не менее чем на 20%). Одно из важных ср-в контроля за состоянием окружающей среды – аналит. химия загрязнений. Малоотходные процессы и эффективные методы переработки отходов разрабатывают в н.-и. и проектных организациях; в вузах и техникумах хим.-технол. профиля готовят специалистов для решения проблем охраны окружающей среды.

Лит.: Цыганков А. П., Балацкий О. Ф., Сенин В. Н., Технический прогресс – химия – окружающая среда, М., 1979; Химия окружающей среды, под ред. Дж. Бокриса, пер. с англ., М., 1982; Коузов П. А., Малыгин А. Д., Скрябин Т. М., Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности, Л., 1982; Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении, М., 1983; Наркевич И. П., Печковский В. В., Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ, М., 1984; Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов, М., 1985; Пономарев В. Г., Иоакимис Э. Г., Монгайт И. Л., Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, М., 1985; Ковалева Н. Г., Ковалев В. Г., Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности, М., 1987; Цыганков А. П., Сенин В. Н., Циклические процессы в химической технологии. Основы безотходных производств, М., 1988; Стадницкий Г. В., Родионов А. И., Экология, М., 1988. Горная энциклопедия, т. 4, М., 1989, с. 35–40; Родионов А. И., Клушин В. Н., Торочешников Н. С., Техника защиты окружающей среды, 2 изд., М., 1989; Шевченко М. А., Таран П. Н., Гончарук В. В., Очистка природных и сточных вод от пестицидов, Л., 1989; Бретшнайдер Б., Курфюрст И., Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль, пер. с англ., Л., 1989; Маршалл В., Основные опасности химических производств, пер. с англ., М., 1989. *А. И. Родионов.*

ОХРА́НА ТРУДА́, система законодат. актов и норм, обеспечивающих безопасность труда, а также соответствующих им социально-экономич., организац., техн. и санитарно-техн. мероприятий. Задача О. т. – свести к минимуму вероятность поражения или заболевания работающих с одноврем. обеспечением комфорта при макс. производительности труда. О. т. состоит из след. разделов: общие (организац.) вопросы; пром. санитария и гигиена труда; техника безопасности; пожарная безопасность (см. *Пожарная опасность*).

Общие вопросы. О. т. предусматривает разработку научно обоснованных норм и правил (общегосударств., межотраслевых и отраслевых), а также организацию государств. надзора и обществ. контроля за их соблюдением. На 1991 осн. законодат. актами, регламентирующими положения от О. т., являлись Конституция СССР, Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о труде и кодексы законов о труде союзных республик (напр., КЗоТ РСФСР, статьи 139–159). Важнейшие нормативные документы – государств. стандарты (ГОСТы), входящие в систему стандартов безопасности труда (ССБТ).

При разработке норм и оценке разл. видов опасностей (т. е. ситуаций, представляющих потенциальную угрозу для здоровья людей или наиесения материального ущерба) все шире используют т. наз. вероятностный подход с учетом науч.-техн. достижений и экономич. целесообразности. Он основан на концепции риска и на допущении миним. вероятности несчастного случая (поражение человека, приводящее к травме или др. внезапному и резкому ухудшению здоровья). Риск заключается в возможности для человека подвергнуться определенному уровню (степени) опасности за данный период времени или в конкретных условиях. Риск может выражаться частотой события или его вероятностью. Различают риск индивидуальный и социальный. Первый характеризуется частотой, с к-рой человек может встретиться с определенной опасностью. Социальный риск определяется зависимостью между частотой определенного вида или уровня опасности и числом людей, пострадавших от него в данном регионе, отрасли и т. п. Вероятность поражения человека при определенных условиях оценивают по зависимости частоты несчастного случая от числа аварийных ситуаций, способных привести к определенному уровню опасности.

На 1991 государственный надзор за соблюдением законов, норм и правил осуществляли Прокуратура СССР и прокуратуры республик, спец. государственные (Госстандарт, Госпроматомнадзор, Госсаннадзор, Госэнергонадзор. Госпожнадзор, газовая инспекция и др.) и профсоюзные органы, к-рые организуют на предприятиях обществ. контроль. Законодательством предусмотрены ответственность должностных лиц за О. т. на вверенных им участках работ, учет и расследование всех несчастных случаев с потерей трудоспособности на период более 24 ч, обучение людей безопасным методам работы и их инструктаж.

Промышленная санитария и гигиена труда. Этот раздел О. т. включает комплекс организац. мероприятий и техн. ср-в, предотвращающих или уменьшающих воздействие на людей вредных факторов (выделение токсичных в-в, запыленность, повышенные шум и вибрация, недостаточная освещенность, неблагоприятные метеорол. условия и др.), приводящих к заболеваниям, в т. ч. профессиональным. Предусматриваются вентиляция и отопление помещений, кондиционирование воздуха в них, водоснабжение и канализация, очистка и нейтрализация выбросов вредных в-в в атмосферу и водоемы (см. *Охрана природы*), достаточное освещение на рабочих местах, защита человека от шума, вибраций, воздействия радиоактивных и др. вредных в-в, устройство санитарных и бытовых сооружений и т. д., а также регулярные мед. освидетельствования работающих, обеспечение их индивидуальными ср-вами защиты, проведение лечебно-профилактич. мероприятий.

Обязательное требование О. т. – не допускать образования среды с содержанием вредных в-в выше их ПДК – предельно допустимой концентрации (см. *Токсичность*). ПДК одного и того же в-ва различаются для разных объектов внеш. среды; напр., ПДК свинца и его орг. соед. в воде водоемов хозяйств.-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 0,005 мг/л, в воздухе производств. помещений – 0,01 мг/м^3, в атмосфере – 0,007 мг/м^3. Сведения о ПДК в-в приводятся в периодически издаваемых справочниках ПДК. Все вредные в-ва по степени опасности разделяются на 4 класса: 1-й – чрезвычайно опасные, ПДК $<0{,}1$ мг/м^3; 2-й – высокоопасные, ПДК от 0,1 до 1,0 мг/м^3; 3-й – умеренно опасные, ПДК от 1,1 до 10 мг/м^3; 4-й – малоопасные, ПДК $>10{,}0$ мг/м^3. Нормами предусмотрен

непрерывный контроль за содержанием вредных в-в в воздухе рабочей зоны для в-в 1-го класса и периодический – для в-в остальных классов.

Для оценки токсичности в-в используют также след. показатели: CL_{50} – концентрация в-ва в воздухе, вызывающая гибель 50% подопытных животных; $ЛД_{50}$ – доза в-ва, вызывающая гибель 50% подопытных животных при введении его внутрь, при нанесении на кожу и т. д.; КВИО – коэф. возможного ингаляц. отравления, равный отношению ПДК вредного в-ва в воздухе при 20 °С к CL_{50}; Z_{ac} – «зона» острого отравления, т. е. отношение CL_{50} к миним. концентрации в-ва, оказывающей вредное действие на организм; Z_{ah} – «зона» хронич. отравления, т. е. отношение миним. концентрации в-ва, оказывающей биол. действие, к миним. концентрации в-ва, приводящей к изменениям в организме в т. наз. хронич. эксперименте (при воздействии 4–5 раз в неделю на протяжении 4 месяцев).

По характеру биол. действия вредные в-ва делятся на: 1) токсичные (напр., нек-рые орг. р-рители и ароматич. соед., оксид углерода), влияющие на нервную систему, кровь, важные внутр. органы – печень, почки и др.; 2) раздражающие (HCl, галогены, к-ты, щелочи), действующие на слизистые оболочки дыхат. путей и глаз, на кожные покровы; 3) фиброгенные (мелкие пыли), вызывающие рубцевание легких, пневмокониозы; 4) кожные (к-ты, щелочи, ПАВ), приводящие к дерматитам; 5) аллергические (ароматич. амины, нитросоединения), вызывающие отеки, коньюнктивиты, слезотечение, дерматиты, бронхиальную астму; 6) канцерогенные (бензидин, эпоксидные соед., асбест), вызывающие доброкачеств. опухоли и раковые заболевания; 7) тератогенные и мутагенные (бензол, бензин, хлорированные углеводороды, нафтилфенол), влияющие на репродуктивную ф-цию организма и генетич. код. Нек-рые вредные в-ва м. б. отнесены сразу к неск. группам.

При одноврем. присутствии неск. в-в возможны взаимное усиление их вредного влияния (синергизм), аддитивное действие (суммация) или ослабление действия одного в-ва при наличии другого (антагонизм). В случае аддитивного действия неск. однотипных вредных в-в сумма $\sum_{i=1}^{n} C_i/ПДК_i$ (где C_i – доля i-го компонента в смеси) не должна превышать 1.

Противохим. защита включает ряд мероприятий по предупреждению вредного воздействия в-в: 1) технические – замена токсичных в-в, автоматизация технол. процессов и т. п.; 2) медико-санитарные – систематический мед. контроль и профилактич. меры (см., напр., *Радиозащитные средства*); 3) ср-ва индивидуальной защиты (СИЗ), предохраняющие органы человека от контакта с вредными в-вами, – спецодежда, спецобувь, защитные очки, перчатки (см. *Защитная одежда*), профилактич. пасты, мази, моющие и чистящие ср-ва, а также устройства для защиты органов дыхания, к-рые включают респираторы и *противогазы*.

Для оказания первой помощи при ожогах к-тами или щелочами необходимо сразу (в течение 5–10 мин) обильно обмыть водой пораженное место, затем обработать соответственно 2%-ным р-ром $NaHCO_3$ (либо водным NH_3) или 1%-ным р-ром лимонной (уксусной) к-ты; при попадании к-т или щелочей в глаза последние промывают большим кол-вом воды, а затем р-ром $NaHCO_3$ или H_3BO_3 соотв. При разл. видах отравления пострадавшего выносят на свежий воздух, делают искусств. дыхание (при поражении органов дыхания), в случае необходимости промывают ему желудок, вводят лек. препараты.

Техника безопасности. Этот раздел О. т. включает систему организац. мероприятий и техн. ср-в, предотвращающих воздействие на людей опасных факторов, приводящих к травмам или внезапному резкому ухудшению здоровья. К таким факторам относятся, напр., действие электрич. тока, падение предметов, мех. воздействия движущихся машин и механизмов, разл. аварии в результате неисправности транспортных устройств или технол. оборудования. Спец. нормы и правила устанавливают такие требования к оборудованию, как прочность, устойчивость, надежность и др. Необходимо ограждать опасные машины и установки (в частности, трансформаторы под высоким напряжением) или их детали (напр., вращающиеся части транспортеров и грузоподъемных механизмов). Часто дополнительно используют блокировку, автоматически отключающую электропитание оборудования при снятии (вскрытии) ограждения. Сосуды под давлением >70 кПа и объемом >25 л (паровые котлы, газовые баллоны, компрессорные установки, трубопроводы, автоклавы и т. д.) находятся под надзором инспекции котлонадзора, к-рая обязана периодически их осматривать и испытывать на прочность. Любое оборудование, находящееся под давлением, снабжено предохранит. клапанами, автоматически уменьшающими избыточное давление при его превышении над расчетным на 10%, а также клапанами с мембранами, к-рые разрываются при превышении рабочего давления на 25%.

К мерам защиты от воздействия электрич. тока (регламентируемые «Правилами устройства электроустановок») относят: 1) заземление – соединение с землей т. наз. нетоковедущих частей оборудования (напр., корпуса электродвигателя), по к-рым не течет ток, но к-рые могут оказаться под напряжением при нарушении изоляции электроустановки (макс. сопротивления заземления для установок мощностью до 100 кВт – 10 Ом, мощностью св. 100 кВт – 4 Ом); 2) зануление – соединение нетоковедущих частей оборудования с неоднократно заземленным «нулевым» проводом четырехпроводной трехфазной сети напряжением до 1000 В, обеспечивающее разрыв цепи, когда эти части оборудования окажутся под напряжением; 3) надежная изоляция токоведущих частей (применение дополнит. изоляции); 4) понижение напряжения (до <42 В) с помощью понижающего трансформатора; 5) быстрое (за время не более 0,2 с) отключение электроустановки в случае необходимости; 6) создание оболочки и блокировок для предотвращения случайного прикосновения. Защитные ср-ва, обеспечивающие электробезопасность, подразделяют на ограждающие, вспомогательные (защитные очки, противогазы и т. п.) и изолирующие. К осн. изолирующим ср-вам относят диэлектрич. перчатки, инструменты с изолир. рукояткой и токоискатели (при напряжении на электроустановках до 1000 В), а также изолирующие штанги и клещи (при напряжении выше 1000 В); к дополнит. изолирующим ср-вам – диэлектрич. галоши, коврики, подставки.

Лит.: ГОСТ 12.0.002–74.ССБТ. Основные понятия. Термины и определения, М., 1974. Организация охраны труда в нефтегазодобывающих и газоперерабатывающих производствах, М., 1988; * Охрана труда в химической промышленности, М., 1989; Маршалл В., Основные опасности химических производств, пер. с англ., М., 1989.

А. Н. Баратов.

ОХРЫ (греч., ед. ч. ōchra, от ōchrós – бледно-желтый), прир. железооксидные пигменты желтого цвета. Красящий компонент – гидроксид Fe(III): FeO(OH), или $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, ромбич. кристаллич. модификации (минерал гётит; см. также *Железа оксиды*), наполнитель – алюмосиликаты (глины). По цвету О. разделяют на светло-желтые (содержание Fe_2O_3 12–20% по массе), средние (22–45%), темные и золотистые (45–80%). Кроме алюмосиликатов в О. могут содержаться примеси SiO_2 (до 20%) и CaO + MgO (до 2%).

О. полидисперсны, средний размер частиц 1–5 мкм; укрывистость 60–90 г/м², маслоемкость 25–40 г/100 г; устойчивы к действию р-ров щелочей, слабых минер. к-т и орг. р-рителей; pH водной вытяжки 7–8. При нагр. выше 150 °С теряют воду и переходят в красный α-Fe_2O_3. Отличаются высокой свето- и атмосферостойкостью. Противокоррозионными св-вами не обладают.

Получают О. размолом и мокрым или сухим обогащением желтых глин, продуктов выветривания полевых шпатов, бурых железняков, железистых болотных руд, к-рые освобождают от абразивных примесей SiO_2 отмучиванием. Затем следуют операции сушки, размола и воздушной сепарации. О. – дешевые пигменты; их широко применяют для произ-ва всех видов красок и шпатлевок на основе любых пленкообразователей, а также для окраски в массе строит.

и облицовочных материалов, бетона, древесноволокнистых плит, пластиков и др.

Природные О. вытесняются синтетическими, содержащими 12% желтого $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и 88% каолина. Синтетические О. обладают теми же св-вами, что и природные, но более высокодисперсны, их укрывистость 12–20 г/м², они не содержат абразивных примесей SiO_2, легко диспергируются и поэтому пригодны для изготовления любых эмалей и полиграфич. красок. Получают их смешением синтетич. желтых пигментов с каолином (см. также *Железооксидные пигменты*).

Лит.: Толстихина К.И., Природные пигменты Советского Союза, их обогащение и применение, М., 1963; Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А., Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы, Л., 1987; Калинская Т.В., Голубов В.Н., Подъячева Т.И., Природные пигменты, М., 1989.

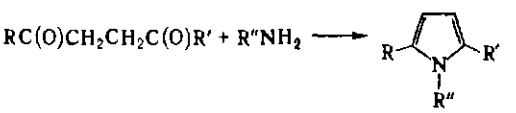
П. И. Ермилов.

ОЦИМЕ́Н, смесь ациклич. терпеновых углеводородов: 3,7-диметил-1,3,7-октатриена $CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$ (α-О.) и 3,7-диметил-1,3,6-октатриена $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$ (β-О.), мол. м. 136,24; бесцв. пахучая жидкость; т. кип. 176–178 °С, 73–74 °С/21 мм рт. ст.; d_4^{15} 0,8031; n_D^{20} 1,4862; раств. в этаноле и эфирных маслах, не раств. в воде и пропиленгликоле. На воздухе легко окисляется, образуя смолистую массу желтого цвета; без доступа воздуха при обычной т-ре устойчив, при нагр. превращ. в аллооцимен (2,6-диметил-2,4,6-октатриен). Восстановление Na в спирте приводит к дигидромирцену, гидратация смесью H_2SO_4 и CH_3COOH – к оцименолу. О. содержится в масле листьев базилика Ocimum basilicum (м. б. выделен из них фракционированием) и в нек-рых др. эфирных маслах. Образуется при пиролизе α-пинена. О. используют как компонент нек-рых парфюм. композиций.

Л. А. Хейфиц.

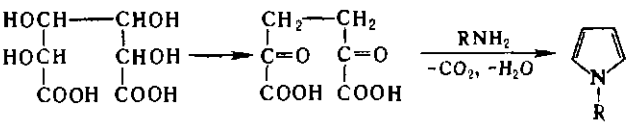
П

ПА́АЛЯ–КНО́РРА РЕА́КЦИЯ (р-ция Кнорра, р-ция Кнорра–Пааля), конденсация 1,4-дикарбонильных соед. с NH_3 или первичными аминами с образованием пирролов:



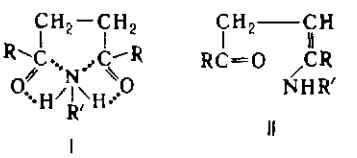
В р-цию вступают дикетоны, диальдегиды, дикетокарбоновые к-ты и их эфиры, дикетонитрилы, три- и тетракетоны. Стерически затрудненные дикетоны (напр., 4,5-дибензоил-1-циклогексен и его замещенные) в р-цию не вступают.

Р-цию с низшими алифатич. аминами обычно проводят при комнатной т-ре (р-ритель – H_2O, ROH, RCOOH, C_6H_6); с высшими алифатич. и ароматич. аминами процесс осуществляют при нагр. в течение неск. часов, в последнем случае – и в присут. HCl или ледяной CH_3COOH. Вместо NH_3 и первичных аминов можно использовать аммониевые соли [напр., $(NH_4)_2CO_3$], мочевину, дициандиамид. В ряде случаев дикетоны вовлекают в р-цию в момент выделения, напр.:

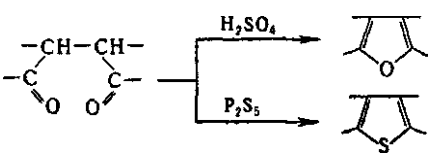


Выходы нирролов 70–90%. В качестве побочных продуктов могут образовываться моно- или диоксимы, олигомеры и полимеры.

Механизм П.–К. р. детально не исследован. Полагают, что промежуточно образуются соед. I или II (в нек-рых случаях соед. типа II выделены), к-рые в результате отщепления H_2O образуют пиррол.



При взаимод. с 1,4-дикарбонильными соед. дегидратирующих агентов или P_2S_5 образуются пятичленные гетероциклы (соотв. фураны и тиофены). Эти синтезы иногда также наз. П.–К. р.:



П.- К. р. используют в препаративной практике. Синтез пирролов открыт в 1884 Л. Кнорром, впоследствии эта р-ция более подробно исследована К. Паалем.

Лит.: Терентьев А. П., Яновская Л. А., «Успехи химии», 1954, т. 23, в. 6, с. 697–736; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 360–61; там же, т. 9, М., 1985, с. 142–43; Baltazzi E., Krimen L., «Chem. Rev.», 1963, v. 63, № 5, p. 511–56. *Г. И. Дрозд.*

ПАЛЕОБИОГЕОХИ́МИЯ (от греч. palaiós – древний, bíos – жизнь, gē – Земля и *химия*), научное направление, изучающее геохим. особенности организмов былых геол. эпох. Его основоположник – Я. В. Самойлов. Осн. метод П.– определение содержания хим. элементов в ископаемых остатках растений и животных, ископаемом орг. в-ве (угли и т. д.). Установлено, что в раковинах и др. скелетных остатках организмов сохраняются аминокислоты, углеводы, жирные к-ты, даже белки. Для организмов прошлых геол. эпох была характерна концентрация определенных металлов; напр., синезеленые водоросли, господствовавшие в докембрии (св. 600 млн. лет назад), накапливали Fe, Co, Ni, зеленые и бурые водоросли в начале палеозоя (ок. 500 млн. лет назад) – V. По А. П. Виноградову, способность к концентрации элементов уменьшалась от низших форм организмов к высшим. Так, нек-рые беспозвоночные животные и низшие растения, в отличие от позвоночных, содержали в относительно больших кол-вах Si, Fe, Sr, I, V, Cu. В ходе эволюции организмы «пробовали» концентрировать мн. элементы, пока не возникли оптим. соотношения, свойственные наиб. высокоорганизованным существам. Нек-рые элементы (напр., Fe в гемоглобине, I в щитовидной железе) продолжают играть большую роль в жизнедеятельности животных и человека.

П. помогает решению крупных биол. проблем, напр. способствует выяснению причин вымирания отдельных групп организмов и отсутствия известкового скелета у докембрийских беспозвоночных.

Лит.: Самойлов Я. В., Биолиты, М., 1929; Вернадский В. И., Избр. соч., т. 5, М., 1960; Палеобиогеохимия морских беспозвоночных, Новосиб., 1980; Вопросы палеобиогеохимии, Баку, 1981. *А. И. Перельман.*

ПАЛЛА́ДИЙ (назван в честь открытия планеты Паллада; лат. Palladium) Pd, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 46, ат. м. 106,42; относится к *платиновым металлам*. Природный П. состоит из шести стабильных изотопов: ^{102}Pd (1,00%), ^{104}Pd (11,14%), ^{105}Pd (22,33%), ^{106}Pd (27,33%), ^{108}Pd (26,46%) и ^{110}Pd (11,72%). Наиб. долгоживущий искусств. радиоактивный изотоп ^{107}Pd ($T_{1/2}$ $7\cdot10^6$ лет). Мн. изотопы П. в сравнительно больших кол-вах образуются при делении ядер U и Pu. В совр. ядерных реакторах в 1 т. ядерного топлива при степени выгорания 3%, содержится 1,5 кг П. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ок. $8\cdot10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $4d^{10}$; степени окисления 0, +1, +2 (наиб. часто), +3, +4 (часто), +5, +6 (очень редко); энергия ионизации $Pd^0 \rightarrow Pd^+ \rightarrow Pd^{2+} \rightarrow Pd^{3+}$ соотв. равна 8,336, 19,428 и 32,92 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,2; атомный радиус 0,137 нм, ионные радиусы (в скобках даны координац. числа) Pd^+ 0,073 нм (2), Pd^{2+} 0,078 нм (4, квадрат), 0,100 нм (6), Pd^{3+} 0,090 нм (6).

П.– один из наиб. редких элементов, его средняя концентрация в земной коре $1\cdot10^{-6}$% по массе. Встречается в самородном виде, в виде сплавов и соединений. Известно ок. 30 минералов, содержащих П.: аллопалладий (содержит примеси Hg, Pt, Ru, Cu), палладистая платина (7–39% П.), палладит PdO, станнопалладинит Pd_3Sn_2, стибиопалладинит Pd_3Sb (содержит примеси $PtAs_2$), брэггит (Pd, Pt, Ni) S (16–20% П.) и др. Кол-во П. в смеси платиновых металлов в разл. месторождениях колеблется от ~25% (ЮАР) до 43–45% (Канада) и 60% (СССР, по оценкам).

Свойства. П.– серебристо-белый металл с гранецентрир. кубич. решеткой типа Cu, $a = 0{,}38902$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$; т. пл. 1554 °С, т. кип. 2940 °С; плотн. 12,02 г/см^3; C_j^0 25,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 16,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 353 кДж/моль; S^0_{298} 37,65 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $1{,}17\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ (273–373 К); ρ 9,96 мкОм·см (25 °С); теплопроводность 75,3 Вт/(м·К); γ 0,015 Н/см (при 1554 °С в вакууме. П. 99,998%-ной чистоты); парамагнетик, уд. магн. восприимчивость $+5{,}231\cdot10^{-6}$ (20 °С); работа выхода электрона 4,99 эВ. Для отожженного П. модуль упругости 117 ГПа, $\sigma_{раст}$ 1,8–2,0 ГПа, относит. удлинение 25–40%; твердость по Виккерсу 37–39. П. упрочняется при холодном деформировании, но становится мягче после отжига. Добавки нек-рых в-в, особенно Ru и Ni, повышают твердость. П. легко поддается ковке, штамповке, прокатке, протяжке, хорошо полируется и сваривается. Из него удается получать тончайшие листы и тонкую проволоку.

По хим. св-вам П. близок к *платине* и является наиб. активным платиновым металлом. При нагр. устойчив на воздухе до ~300 °С, при 350–800 °С тускнеет из-за образования тонкой пленки PdO, выше 850 °С PdO разлагается и вновь становится устойчивым на воздухе. Хорошо раств. в царской водке. В отличие от др. платиновых металлов, раств. в горячих конц. HNO_3 и H_2SO_4. Переходит в р-р при анодном растворении в соляной к-те. При комнатной т-ре взаимод. с влажными Cl_2 и Br_2, при нагр.– с F_2, S, Se, Te, As и Si. Характерная особенность П.– способность поглощать большие кол-ва H_2 (до 900 объемов на 1 объем П.) благодаря образованию твердых р-ров с увеличением параметра кристаллич. решетки; предполагается также образование гидридов. Поглощенный H_2 легко удаляется из П. при нагр. до 100 °С в вакууме. Явления, наблюдаемые при поглощении тяжелого изотопа водорода катодом из П. в ходе электролиза D_2O, принимались за свидетельство, «холодного» ядерного синтеза. П. взаимод. с расплавл. $KHSO_4$, с Na_2O_2.

Черный нерастворимый в воде оксид **PdO** [C_p^0 31 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ –15 кДж/моль, S^0_{298} 39 Дж/(моль·К)] разлагается на простые в-ва выше 800–850 °С; сильный окислитель. Гидролизом солей Pd(II,III,IV) выделены соотв. черный $Pd(OH)_2$ ($\Delta H^0_{обр}$ –161,1 кДж/моль), шоколадно-черный $Pd_2O_3\cdot nH_2O$ и темно-красный PdO_2. Оксиды Pd(III,IV) – сильные окислители; при небольшом нагр. разлагаются до PdO.

Гексафторид PdF_6 получают взаимодействием П. с атомным F, красно-коричневый тетрафторид PdF_4 – фторированием Pd_2F_6 под давлением F_2 при 300–450 °С, черный «трифторид» $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ и бледно-фиолетовый дифторид PdF_2 – взаимодействием П. или его галогенидов с F_2. Фториды П.– сильные окислители, термически неустойчивы и легко гидролизуются водой. Существуют фторопалладаты(II и III) состава $M^I_2[PdF_4]$, $M^I[Pd_2F_5]$, $M^I_3[PdF_5]$, $M^{II}[PdF_4]$, $M^I_3[PdF_6]$ и др. Взаимодействием PdF_6 с O_2 получен оранжевый гексафторопалладат(V) диоксигенила O_2PdF_6.

Дихлорид $PdCl_2$ – красные кристаллы гексагон. сингонии (т. пл. 680 °С, $\Delta H^0_{обр}$ –163 кДж/моль); легко раств. в воде, в соляной к-те, давая тетрахлоропалладиевую(II) к-ту $H_2[PdCl_4]$; получают из простых в-в выше 500 °С. При растворении в царской водке П. образует гексахлоропалладиевую(IV) к-ту $H_2[PdCl_6]$, разлагающуюся при кипячении до $H_2[PdCl_4]$ и Cl_2. Выделены многочисл. хлоропалладаты(IV) $M_2[PdCl_6]$ и хлоропалладаты(II) $M_2[PdCl_4]$, а также их производные, св-ва к-рых используют для выделения и аффинажа П. Так, в хлоридном р-ре, содержащем NH_3, П. может образовывать плохо р-римый хлоропалладозамин $Pd(NH_3)_2Cl_2$ (слабокислая среда), нерастворимую соль Вокелена $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ или р-римый дихлорид тетрамминопалладия(II) $Pd(NH_3)_4Cl_2$ (сильно щелочная среда). Р-р солей Pd^{2+} сначала сильно подщелачивают, отделяя осадки гидроксидов металлов (примесей), а затем подкисляют, выделяя П. в осадок. Осадок $Pd(NH_3)_2Cl_2$ термически разлагают при 800–900 °С до металла.

Коричневый дибромид $PdBr_2$ (т. пл. 717 °С, $\Delta H^0_{обр}$ –120 кДж/моль) плохо раств. в воде, лучше – в бромистоводородной к-те. Его получают растворением Pd в смеси бромистоводородной к-ты и Br_2. Черный диодид PdI_2 ($\Delta H^0_{обр}$ –63 кДж/моль) не раств. в воде, осаждается из р-ров $PdCl_2$, образует иодопалладаты(II), напр. $K_2[PdI_4]$.

Сульфид PdS (т.пл. 970 °С, $\Delta H^0_{обр}$ −77,0 кДж/моль), дисульфид PdS_2 и др. сульфиды П. не раств. в воде. Известны селениды PdSe, $PdSe_2$, Pd_4Se, теллуриды PdTe, $PdTe_2$, Pd_2Te, Pd_3Te, Pd_5Te_2, фосфиды PdP_2, Pd_3P, Pd_5P, Pd_5P_2, арсениды PdAs, Pd_2As, Pd_3As, Pd_3As_2, силициды PdSi, Pd_2Si и Pd_3Si.

Коричнево-желтый нитрат $Pd(NO_3)_2$ хорошо раств. в воде, гидролизуется при кипячении водного р-ра. Выделен темно-красный сульфат $PdSO_4$, его оливково-зеленый моногидрат и красновато-коричневый дигидрат, к-рые легко гидролизуются.

П. в степени окисления +2 образует многочисл. комплексные соед. с лигандами, содержащими «мягкие» доноры: CN^-, P(III), As(III) и др. Для Pd(IV) наиб. типичны соед., содержащие ион $[PdX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br). Известны соединения с нейтральными группами типа $Pd(амин)_2X_4$ и др. Получены комплексные соед. Pd^0, напр. $[Pd(CN)_4]^{4-}$, $Pd(PF_3)_4$ (т.пл. −40 °С). См. также *Палладийорганические соединения*.

Получение. Из технол. р-ра благородных металлов в царской водке сначала осаждают Au и Pt. Затем осаждают $Pd(NH_3)_2Cl_2$, к-рый очищают перекристаллизацией из аммиачного р-ра HCl, высушивают и прокаливают в восстановит. атмосфере. Порошок П. переплавляют. Восстановлением р-ров солей П. получают мелкокристаллический П.–палладиевую чернь. Электроосаждение П. проводят из нитритных и фосфатных кислых электролитов, в частности с использованием $Na_2[Pd(NO_2)_4]$.

В сер. 80-х гг. ежегодная добыча П. в капиталистич. и развивающихся странах составляла 25–30 т. При этом из вторичного сырья получали не более 10% П. По оценкам $^2/_3$ мировой добычи П. падало на СССР.

Применение. По объему годового потребления в капиталистич. и развивающихся странах П. опережает др. платиновые металлы. Из областей его применения наиб. важны медицина и стоматология (25–40% ежегодного потребления), электротехника и электроника (30–40%), хим. пром-сть (10–15%), автомобилестроение (5–15%), ювелирная (2–5%) и стекольная пром-сть и др.

Из П. и его сплавов изготовляют мед. инструменты, детали кардиостимуляторов, зубные протезы, оправки, нек-рые лек. ср-ва. В электронике используют, в частности, палладиевые пасты для произ-ва больших интегральных схем, в электротехнике – электрич. контакты из П.; для этих целей выпускают пружинящие контакты из П. с добавками Cr и Zr, а также сплавы Pd–Ag и Pd–Cu. Способность П. растворять H_2 используют для топкой очистки H_2, каталитич. гидрирования и дегидрирования и др. Обычно для этого используют сплавы с Ag, Rh и др. металлами, а также палладиевую чернь. С сер. 70-х гг. 20 в. П. в виде сплавов с Pt стали использовать в катализаторах дожигания выхлопных газов автомобилей. В стекольной пром-сти сплавы П. применяют в тиглях для варки стекла, в фильерах для получения искусств. шелка и вискозной нити.

П. открыл У. Волластон в 1803 при исследовании самородной платины.

Лит. см. при ст. *Платиновые металлы*

ПАЛЛАДИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Pd—C. Связь Pd с орг. лигандом может осуществляться по σ- и π-типу (соотв. σ- и π-комплексы). Формальная степень окисления Pd в П. с. преим. +2, реже 0 и в нек-рых биядерных комплексах +1. Физ. и хим. св-ва П. с. зависят от типа П. с., степени окисления Pd и присутствия др. лигандов.

σ-Комплексы. Для соед. Pd с σ-связью Pd—C характерны комплексы $[PdX(R)L_2]$ и $[Pd(R_2)L_2]$ (R–Alk, Ar, алкенил, ацил, алкинил; L – донорный лиганд, преим. третичный фосфин; X – Cl, Br и др.), молекулы к-рых имеют строение плоского квадрата. Осн. хим. р-ции σ-комплексов: 1) термич. разложение соед. типа $[Pd(R_2)L_2]$ (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7) с образованием углеводородов R—R или олефинов (при R ≠ CH_3); 2) расщепление связи Pd—C при действии к-т, галогенов, окислителей, комплексных гидридов металлов; 3) р-ции внедрения лигандов по связи Pd—C (важны в каталитич. р-циях образования связи C—C); 4) легкое замещение лигандов X, находящихся в *транс*-положении к R в П. с. типа $[PdX(R)L_2]$, напр.:

$$[транс\text{-}PdR(Cl)L_2] + Py \rightarrow [транс\text{-}Pd(R)(Py)L_2]Cl$$

Py – пиридин, L – $P(C_2H_5)_3$

Способы получения σ-комплексов: 1) взаимод. солей и комплексов Pd с орг. соед. металлов (Mg, Li, Hg, Al, Tl и др.), напр.:

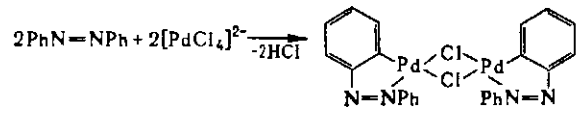
$$[PdX_2L_2] \xrightarrow{RM} [Pd(R)L_2(X)] \xrightarrow{RM} [Pd(R_2)L_2]$$

2) окислит. присоединение орг. галогенидов к комплексам Pd(0): $[PdL_4] + RX \rightarrow [PdX(R)L_2]$; 3) взаимод. комплексов Pd(0) с соед., содержащими поляризованную связь C=Y (Y = O, S), напр.:

$$[PdL_4] + (CF_3)_2C{=}O \longrightarrow L_2Pd{-}\underset{O}{C}(CF_3)_2$$

L = PPh_3

4) особый случай образования σ-связи Pd—C – р-ции циклометаллирования, напр.:

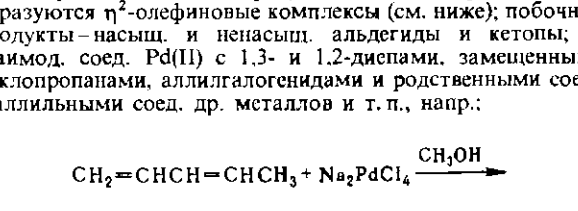


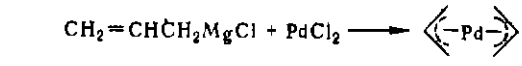
π-Комплексы. Наиб. многочисленны и хорошо изучены η^3-аллильные комплексы, к-рые обладают относит. устойчивостью и доступностью. Большинство комплексов относят к димерам типа $[PdCl(\eta^3\text{-аллил})]_2$ с μ-галогеновыми мостиками. Основные хим. р-ции комплексов: 1) обмен атома Cl на др. лиганды; р-ции могут протекать с сохранением димерной структуры (напр., при замене на Br или I) или с разрывом галогеновых мостиков (напр., при действии циклопентадиенидов и ацетилацетонатов Na или Tl, фосфинов и др. подобных реагентов); в последнем случае образуются мономерные комплексы $[Pd(\eta^3\text{-аллил})(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$, $[Pd(\eta^3\text{-аллил})acac]$ (*acac* – ацетилацетонат анион); 2) разрыв связи Pd—аллил при окислении с образованием ненасыщ. карбонильных соед., при восстановлении с образованием моноолефинов и насыщ. соед., а также при действии галогенов, оснований и др.; 3) р-ции переноса аллильного лиганда на др. металлы, напр.:

$$[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2 + Fe_2(CO)_9 \rightarrow [Fe(CO)_3Cl(\eta^3\text{-}C_3H_5)];$$

4) в присут. донорных лигандов или при повыш. т-ре мн. аллильные комплексы Pd претерпевают динамич. перегруппировки, включающие $\eta^3 \rightleftarrows \eta^1$-переходы аллильного лиганда.

Способы получения η^3-аллильных комплексов: 1) р-ции олефинов с $PdCl_2$ или Na_2PdCl_4 в уксусной к-те разл. концентрации, иногда в присут. оснований, промежуточно образуются η^2-олефиновые комплексы (см. ниже); побочные продукты – насыщ. и ненасыщ. альдегиды и кетоны; 2) взаимод. соед. Pd(II) с 1,3- и 1,2-диенами, замещенными циклопропанами, аллилгалогенидами и родственными соед., с аллильными соед. др. металлов и т. п., напр.:



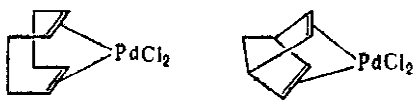


η^2-Олефиновые комплексы известны для Pd(II) типа $[PdCl_2(\eta^2\text{-олефин})]_2$ и Pd(0) типа $[PdL_2(\eta^2\text{-олефин})]$, где $L = PPh_3$. Комплексы Pd(II) присоединяют нуклеофилы к олефиновому лиганду с восстановлением Pd(II) до Pd(0), напр.:

$$[Pd(C_2H_4)Cl_2]_2 + 4C_2H_5ONa \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 4NaCl + 2Pd(0)$$

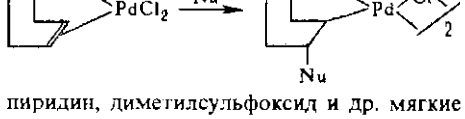
Подобные р-ции лежат в основе пром. способов получения винилацетата и ацетальдегида из этилена. Получают олефиновые комплексы Pd(II) замещением на олефины др. лигандов, напр.: $[PdCl_2(NCPh)_2] +$ олефин $\rightarrow [PdCl_2(\eta^2\text{-олефин})]_2$, а также прямым взаимод. $PdCl_2$ с олефинами, напр. с изобутеном, стиролом, циклогексеном и др. Образующиеся η^2-олефиновые комплексы обычно неустойчивы и в зависимости от строения олефина и условий р-ции превращ. в η^3-аллильные комплексы с отщеплением HCl или дают продукты окисления олефинов (альдегиды или кетоны) при взаимод. с водой. η^2-Олефиновые комплексы Pd(0) получены с олефинами, имеющими электроноакцепторные заместители, напр. с производными малеиновой и фумаровой к-т, 1,4-бензохиноном и др. η^2-Олефиновые комплексы Pd(0) с дибензилиденацетоном (DBA) типа $[Pd(DBA)_3]$ или $[Pd_2(DBA)_3]$ используют для синтеза различных П. с.

Из η^4-диеновых комплексов Pd устойчивы соед. с 1,4- и особенно 1,5-диенами, напр. с 1,5-циклооктадиеном (ф-ла I), дициклопентадиеном, норборнадиеном (ф-ла II):



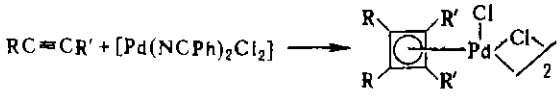
I II

1,3-Диены образуют с соед. Pd(II) η^2-олефиновые комплексы, к-рые затем перегруппировываются в η^3-аллильные. Комплексы с 1,5-диенами обратимо присоединяют нуклеофилы (Nu), гл. обр. RO^- и CH_3COO^-, β-дикетонат-анионы с образованием хелатных σ, π-комплексов:



Фосфины, пиридин, диметилсульфоксид и др. мягкие основания вытесняют диеновые лиганды из комплексов Pd, напр.: $[PdCl_2(\eta^4\text{-}C_8H_{12}) + (CH_3)_2SO \rightarrow C_8H_{12} + [PdCl_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$. Получают η^4-диеновые комплексы Pd непосредственным взаимод. диенов с Na_2PdCl_4 или замещением на диен др. лигандов в комплексах Pd.

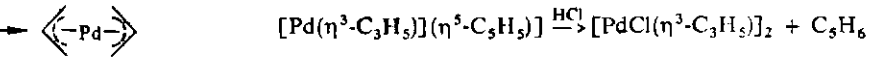
Циклобутадиеновые комплексы Pd получают взаимод. замещенных ацетиленов с комплексами Pd обычно с послед. обработкой HHal:



R, R′ = арил, *трет*-бутил

Циклобутадиеновый лиганд легко переносится с Pd на др. металлы (Mo, W, Fe, Co, Ni и др.).

Моноциклопентадиенильные комплексы Pd содержат в качестве др. лигандов фосфины, галогены, η^3-аллильную группу и т. д. η^5-C_5H_5-лиганд легко отщепляется при действии разл. реагентов, напр.:

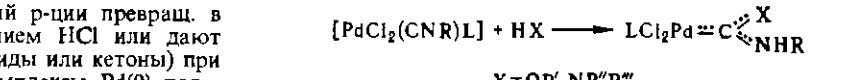


Получают их взаимод. соед. Pd с циклопентадиенидами металлов MC_5H_5 (M = Na, K, Li, Te):

$$[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2 + MC_5H_5 \rightarrow [Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$$

η^2-Ацетиленовые комплексы Pd(0) типа $[Pd(RC{\equiv}CR)(PPh_3)_2]$ устойчивы, когда R – электроноакцепторные группы (CF_3, $COOCH_3$). Они образуются при р-циях $[Pd(PPh_3)_4]$ с $RC{\equiv}CR$. Взаимод. $[PdCl_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)]_2$ или $[Pd(NCPh)_2Cl_2]$ с $RC{\equiv}CR$ (R = *трет*-C_4H_9) приводит к ацетиленовому комплексу Pd(II) $[PdCl_2(\eta^2\text{-}RC{\equiv}CR)]_2$. При р-циях с др. ацетиленами соед. Pd(II) дают η^3-аллильные комплексы или продукты ди-, три- и олигомеризации ацетиленов.

Известны также карбеновые комплексы Pd, к-рые образуются при присоединении спиртов и аминов к изонитрильным комплексам:



X = OR′, NR″R‴

П. с. – важные промежут. продукты во мн. орг. р-циях, катализируемых соед. Pd. К ним относят окисление олефинов, олигомеризацию олефинов, диенов и ацетиленов, карбонилирование, винилирование, ацетоксилирование, изомеризацию и др. П. с. используют в орг. синтезе для образования связей C—O, C—Hal, C—N, C—S, C—Si. Нек-рые П. с. – эффективные катализаторы, напр. при карбонилировании аллилгалогенидов (аллильные комплексы), при линейной димеризации и тримеризации бутадиена, ацетилировании олефинов и аллена.

Лит.: Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М., 1978, с. 566–626; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, v. 6, N. Y., 1982, p. 243–469. *Л. В. Рыбин.*

ПАЛЬМИТИНОВАЯ КИСЛОТА́ (гексадекановая к-та) $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, мол. м. 256,43; бесцв. кристаллы; т. пл. 62,9 °С, т. кип. 105°/0,01 мм рт. ст., 167°/1 мм рт. ст., d_4^{80} 0,8414; n_D^{80} 1,4219; η 7,8 мПа·с (80 °С); γ $27{,}3\cdot10^{-3}$ Н/м (75 °С) и $9{,}2\cdot10^{-3}$ Н/м (75 °С) соотв. на границе П. к. – воздух и П. к. – вода; C_p^0 460,7 кДж/(моль·К), для расплава 581,1 кДж/(моль·К) (68 °С); $\Delta H_{пл}^0$ 54,34 кДж/моль, $\Delta H_{сгор}^0$ −9948 кДж/моль; ε 2,35 (70 °С).

Р-римость (г) в 100 г р-рителя соотв. при 20 и 60 °С: вода 0,0007, 0,0012; метанол 3,7, 4650; этанол 7,2, 2600; этилацетат 6,1, 2340; бензол 7,30, 2170. В 100 г П. к. раств. 1,27 г воды (62 °С).

По хим. св-вам – типичный представитель алифатич. карбоновых к-т.

Соли и эфиры П. к. наз. пальмитатами.

П. к. – наиб. распространенная в природе жирная к-та, входит в состав глицеридов большинства животных жиров и растит. масел (напр., пальмовое масло содержит 39–47% П. к.), а также в состав нек-рых восков, напр. в спермацете кашалота 90% цетилового эфира, а в пчелином воске 30% миристилового эфира П. к. В животных организмах П. к. – конечный продукт синтеза жирных к-т из ацетил-КоА.

П. к. выделяют ректификацией или дробной кристаллизацией из смеси жирных к-т, получаемых омылением жиров или окислением парафинов.

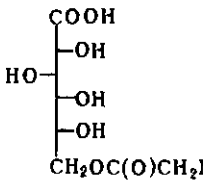
П. к. используют в произ-ве стеарина (смесь со стеариновой к-той), моющих ср-в, косметич. ср-в, смазочных масел и пластификаторов; пальмитат Ca используют в качестве компонента составов для гидрофобизации тканей, кожи, дерева, эмульгатора в косметич. препаратах, смазки в произ-ве таблеток; пальмитат Na – в качестве эмульгатора, компонента хоз. и туалетных мыл, косметич. препаратов; метилпальмитат – для получения гексадеканола, П. к. и ее производных, а также как ароматизирующее в-во для пищ. продуктов.

Т. всп. 192 °С, т. самовоспл. 210 °С. *Д. В. Иоффе.*

ПА́ЛЬМОВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

ПАЛЬМОЯ́ДРОВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

ПАНГА́МОВАЯ КИСЛОТА́ (витамин B_{15}, 6-O-N, N-диметилглицил-D-глюконовая к-та), витаминоподобное в-во. В индивидуальном состоянии малодоступна. Для Na-соли т. пл. 186 °С; раств. в воде, плохо раств. в орг. р-рителях; в нейтральной среде быстро гидролизуется.



Достоверных сведений о содержании П. к. в организме и в пищ. продуктах нет. Доказательств, что недостаток П. к. ведет к к.-л. нарушениям в обмене в-в у человека, не имеется.

В медицине П. к. применяют как лек. ср-во в виде Са-соли, к-рую получают этерификацией глюконовой к-ты N,N-диметилглицином по гидроксигруппе в положении 6 в присут. сильной минер. к-ты с послед. нейтрализацией гидроксидом Са.

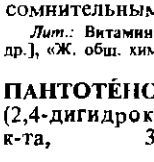
Препарат П. к. (белый или с желтоватым оттенком порошок с характерным запахом; раств. в воде, не раств. в этаноле; гигроскопичен) содержит ок. 70% осн. в-ва, в значит. кол-вах содержит также глюконат Са и $CaCl_2$. Он обладает антигипоксич. (повышает содержание O_2 в тканях) и липотропным (способствует усвоению жиров) действием, а также повышает содержание креатинфосфата в мышце. Его применяют при лечении атеросклероза сосудов мозга (I и II стадии), ниж. конечностей, хронич. коронарной недостаточности, а также при хронич. гепатитах и алкоголизме. Противопоказан при значит. повышении артериального давления и при глаукоме.

Впервые витамином B_{15} была названа биологически активная фракция, выделенная в 1953 Т. Томиямой из печени животных. Позднее аналогичный по физиол. активности продукт был выделен в кристаллич. виде из отрубей риса и зерен абрикоса. Хотя достоверного доказательства строения прир. в-ва не сделано, ему приписывают строение П. к. Малая гидролитич. устойчивость последней даже при нейтральных значениях pH делает такое отнесение сомнительным.

Лит.: Витамин B_{15} (пангамовая кислота). М., 1965; Юркевич А. М. [и др.], «Ж. общ. химии», 1967, т. 37, № 6, с. 1267–72.

А. М. Юркевич.

ПАНТОТЕ́НОВАЯ КИСЛОТА́ [витамин B_3, D-(+)-3-(2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутириламино)пропионовая к-та, 3-(N-пантоиламино)пропионовая к-та] $HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)CONHCH_2CH_2COOH$, мол. м. 219,24; один из витаминов группы В. Неустойчивое, гигроскопич., светло-желтое, вязкое, маслообразное в-во; $[\alpha]_D^{25}$ +37,5° (вода); хорошо раств. в воде, метаноле, этаноле, этилацетате, диоксане, пиридине, плохо – в диэтиловом эфире и высших спиртах, практически не раств. в бензоле и хлороформе. Для Са- и Na-солей П. к. т. пл. 193,5–195 и 122–124 °С, $[\alpha]_D^{20}$ +25–28,5 и +27–29° (вода) соответственно. Соли П. к. – бесцв. кристаллы; хорошо раств. в воде, хуже – в метаноле и этаноле, практически не раств. в ацетоне, диэтиловом эфире и хлороформе; устойчивы на воздухе и в водных р-рах в интервале pH 5,5–7,0, в кислой или щелочной среде гидролизуются до β-аланина $H_2NCH_2CH_2COOH$ и пантолактона (ф-ла I) или пантоевой к-ты $HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)COOH$ (2,4-дигидрокси-3,3-диметилмасляная к-та).



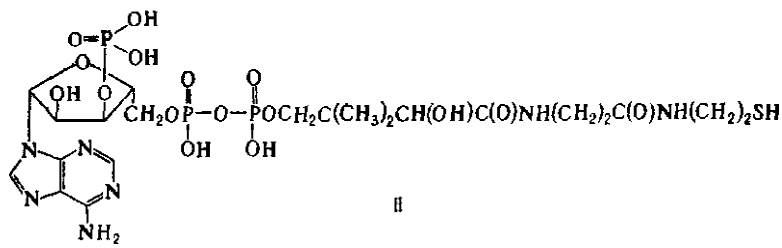
I

Биол. активностью, подобной П. к., обладают пантотениловый спирт и пантетин. Пантотениловый спирт (пантотенол, N-пантоил-3-аминопропанол) – бесцв. вязкая гигроскопич. жидкость, $[\alpha]_D^{20}$ +29,5° (вода), легко раств. в воде, метаноле и этаноле, хуже – в эфире, устойчив при pH 3–5; пантетин [*бис*-(N-пантотеноил-2-аминоэтил)дисульфид] $[HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)C(O)NH(CH_2)_2C(O)NH(CH_2)_2S]_2$ – вязкая жидкость, $[\alpha]_D^{20}$ +17° (вода), легко раств. в воде, метаноле и этаноле, практически не раств. в эфире, хлороформе, ацетоне, бензоле.

П. к. по хим. св-вам – типичный представитель гидроксикислот, может образовывать разл. производные как по карбоксильной группе (сложные эфиры, амиды, хлорангидрид, азид, соли), так и по гидроксильной группе (сложные и простые эфиры).

Витамин синтезируется зелеными растениями, микроорганизмами, в т. ч. микрофлорой млекопитающих (авитаминозы, связанные с отсутствием П. к., у человека поэтому обычно не наблюдаются). Особенно богаты П. к. печень (7–11 мг в 100 г) и почки (3,4–4,7 мг) высших животных, эмбриональные клетки (желток 2,7–7,0 мг), злаки (1,0–2,6 мг). В процессе хранения продуктов и их обработки потери витамина составляют 25–50%. Потребность в П. к. у высших животных составляет 0,1–2,5 мг/кг массы. Признаки дефицита П. к. у человека неспецифичны. У животных отмечается задержка роста, дерматит, выпадение шерсти, поражение желудочно-кишечного тракта, адреналовой системы (вырабатывает и выделяет в кровь катехоламины) и др.

Биол. роль П. к. обусловлена ее участием в биосинтезе кофермента А (КоА, КоАSH; ф-ла II) – мол. м. 767,54; бесцв. кристаллы; хорошо раств. в воде; $\lambda_{макс}$ 260 нм (pH 2); ε $14{,}6 \cdot 10^3$. КоА – акцептор и переносчик разл. кислотных остатков (см. *Коферменты*). Реакционноспособной частью



II

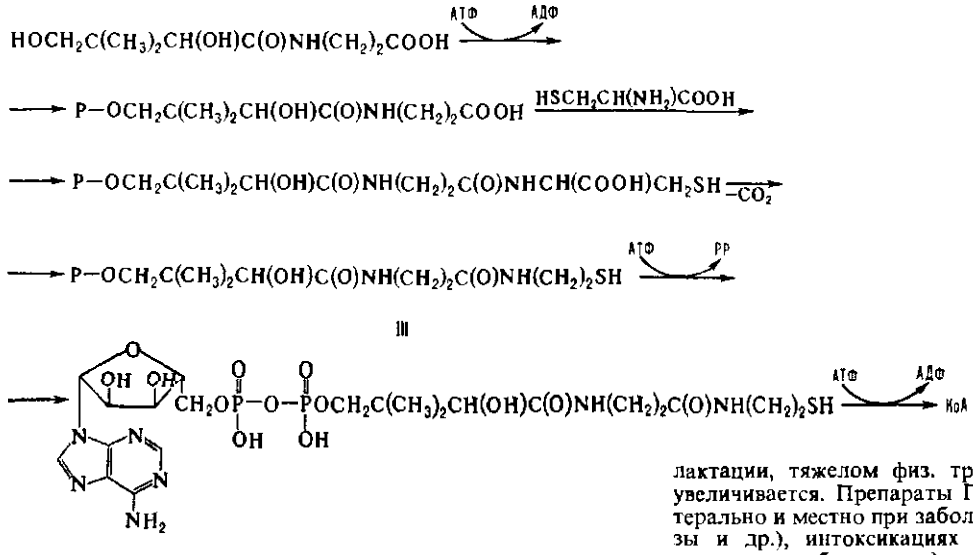
молекулы КоА является концевая сульфгидрильная группа. Ацильные группы присоединяются к коферменту при помощи тиоэфирной связи. Своб. энергия гидролиза ацил-КоА имеет большую отрицат. величину (напр., для гидролиза ацетил-КоА она составляет 31,4 кДж/моль). Таким образом кофермент переносит ацильные группы, подобно тому как АТФ переносит активир. фосфорильные группы. Для КоА характерно тиолдисульфидное взаимод. ($RS-SR + R'SH \rightarrow RS-SR' + RSH$), а также регуляторные воздействия на ряд ферментативных р-ций (особенно на регулирующих соотношение КоА/ацил-КоА).

Внутриклеточный КоА – источник 4′-фосфопантетеиновой группировки $-O(HO)P(O)OCH_2C(CH_3)_2CH(OH)C(O)NH-CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2SH$, к-рая ковалентно связывается фосфоэфирной связью с остатком серина в фосфопантетеинпротеидах, выполняющих ф-ции ацилперепосящих белков (аналогично КоА). Эта р-ция катализируется фосфопантетеин-трансферазой, осуществляющей гидролиз КоА и перенос 4′-фосфопантетеина к апоформе мультифермента (напр., синтетазы жирных к-т) с образованием активного фермента. Этот же фермент катализирует отщепление 4′-фосфопантетеина от фосфопантетеинпротеида.

П. к. в виде КоА участвует в углеводном и жировом обмене, в синтезе ацетилхолина, в коре надпочечников стимулирует образование кортикостероидов.

Биосинтез П. к. осуществляется из пантоевой к-ты (она синтезируется из 2-оксоизовалериановой кислоты) и β-аланина.

Биосинтез КоА из П. к. происходит в разл. органах в тканях и включает образование промежут. 4′-фосфопантетеина (III):



III

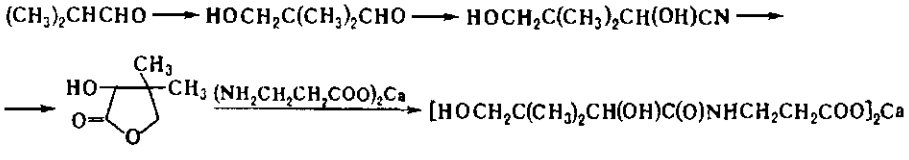
АДФ – аденозиндифосфат, Р – остаток фосфорной к-ты, PP – остаток пирофосфорной к-ты

Фермент, катализирующий первую р-цию (АТФ: D-пантотенат-4′-фосфотрансфераза) является регуляторным и осуществляет также фосфорилирование пантетеина.

Катаболизм КоА у высших животных на первых стадиях осуществляется неспецифическими деацилазами и фосфатазами до 4′-фосфопантетеина или пантетеина. Пантетиназа, активность к-рой особенно высока в почечной ткани, гидролизует эти катаболиты до 4′-фосфопантотеновой к-ты, П. к. и цистеамина $H_2NCH_2CH_2SH$, являющихся конечными продуктами в катаболизме КоА у животных.

Большинство микроорганизмов являются пантотенатпрототрофными, т. е. осуществляют биосинтез П. к. Ее катаболизм у микроорганизмов начинается с гидролиза витамина до D-пантоевой к-ты и β-аланина; D-пантоевая к-та в последовательных р-циях превращ. в D-4-оксопантоевую, D-3,3-диметиляблочную и далее в 2-оксоизовалериановую к-ту.

Пром. получение П. к. в форме ее солей осуществляют через D-пантолактон или D-пантамид, напр.:



Выход конечного продукта ок. 80%. Необходимый для получения П. к. D-пантолактон получают разделением рацемата через диастереомерные соли пантоевой к-ты или ее амиды [напр., с (−)-α-фенилэтиламином, L-(+)-*трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-амино-1,3-пропандиолом, (1*R*)-3-*эндо*-аминоборнеолом] либо путем биосинтеза.

Хим. методы синтеза КоА не нашли практич. применения из-за их многостадийности и низкого выхода. Разработан микробиол. синтез кофермента из П. к. с использованием бревибактерий (Brevibacterium).

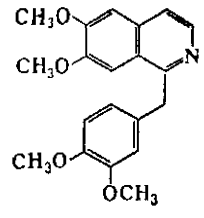
Определение свободной П. к. и ее солей осуществляют колориметрич. методами, основанными на цветных р-циях продуктов их гидролитич. расщепления в кислой или щелочной среде, методом газо-жидкостной хроматографии производных П. к. и продуктов ее распада или микробиол. методами с тест-культурами. КоА определяют спектральным методом при λ 260 нм, посредством колориметрич. р-ций на группы SH, с помощью ферментного анализа (с использованием 2-оксоглутаратдегидрогеназы, фосфотрансацетилазы и др.). Эффективное разделение и анализ П. к., предшественников биосинтеза КоА, самого КоА и ацил-КоА осуществляют с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии.

П. к. применяют как лек. ср-во в виде Са или Na-соли и пантеиола (действующее начало этого препарата – пантотениловый спирт). Потребность взрослого человека в П. к. 10–15 мг/сут, в период беременности и лактации, тяжелом физ. труде, гипертермии существенно увеличивается. Препараты П. к. используют внутрь, парентерально и местно при заболеваниях кожи (экзема, дерматозы и др.), интоксикациях (алкоголизм, осложнения при терапии антибиотиками), заболеваниях желудочно-кишечного тракта и др., а также как добавка к кормам животных.

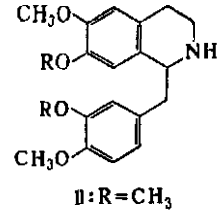
Лит.: Копелевич В. М., Жданович Е. С., в кн.: Коферменты, М., 1973, с. 238–55, Березовский В. М., Химия витаминов, 2 изд., М., 1973, с. 57–96; Лихницер И. Б., Спиричев В. Б., в кн.: Витамины, М., 1974, с. 371–83; Мойсеенок А. Г., Пантотеновая кислота (биохимия и применение витамина), Минск, 1980; Мойсеенок А. Г. [и др.], в кн.: Метаболические эффекты недостаточности функционально связанных В-витаминов, Минск, 1987, с. 163–225; Мойсеенок А. Г. [и др.], Производные пантотеновой кислоты (разработка новых витаминных и фармакотерапевтических средств), Минск, 1989.

А. Г. Мойсеенок, В. М. Копелевич.

ПАПАВЕРИ́Н [6,7-диметокси-1-(3,4-диметоксибензил)изохинолин; ф-ла I], мол. м. 339,45; бесцв. кристаллы; т. пл.



I



II: R = CH_3

III: R = H

147 °С; не раств. в воде, раств. в горячем этаноле и хлороформе. Слабое основание, образует кристаллич. гидрохлорид (т. пл. 225 °С, раств. в воде, плохо в этаноле), пикрат (186 °С). П.– алкалоид, содержащийся в растениях рода мак (Papaver) семейства маковых, в частности в маке снотворном (P. somniferum). Биогенетич. предшественник П. – тетрагидропапаверин (II), к-рый образуется из норретикулина (III). П. выделяют из опия (высохшего на воздухе млечного сока несозревших плодов снотворного мака), содержащего 0,5–1% этого алкалоида. Однако б. ч. последнего получают синтезом из вератрового альдегида (3,4-диметоксибензальдегида) и гипуровой к-ты $C_6H_5C(O)NHCH_2COOH$.

П. понижает тонус и уменьшает сократит. деятельность гладкой мускулатуры. Применяют (в виде гидрохлорида) как спазмолитич. и сосудорасширяющее ср-во.

Лит.: Ginsburg D., The opium alkaloids, N. Y.– L., 1962.

М. С. Юнусов.

ПАПАЙН, фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз внутр. пептидных связей у белков и пептидов, а также концевые связи C(O)—NH_2, C(O)—OR и C(O)—SR этих соединений. В ряде случаев катализирует также перенос

ацильных остатков (образующихся после гидролиза пептида) и переэтерификацию концевых эфирных групп.

П. выделен в кристаллич. виде из сока дынного дерева, или папайи (Carica papaya). Молекула состоит из 212 аминокислотных остатков (мол. м. 23406). Ее первичная и пространств. структуры установлены. Содержит три связи S—S и одну группу SH. Оптимальную каталитич. активность фермент проявляет при pH 6; p*I* 8,75.

С наиб. скоростью П. катализирует гидролиз пептидных связей, образованных остатками аргинина и лизина, с меньшей – образованных остатками гистидина и глутаминовой к-ты. Связи, образованные остатком тирозина и др. аминокислот, расщепляются медленно. Гидролиз всех субстратов происходит в одном активном центре (включает остатки цистеина и гистидина), в к-ром зона связывания субстрата имеет протяженность, соответствующую 7 аминокислотным остаткам. Остаток цистеина активного центра избирательно взаимод. с амидом иодуксусной к-ты, *п*-толуолсульфофторидом, иод-, бром- и хлоруксусной к-тами, β-иодпропионовой к-той и ее амидом; 1,3-дибромацетон алкилирует остатки цистеина и гистидина. Ингибиторы фермента – нек-рые пептиды, содержащие на конце группы C=O, окислители и ионы тяжелых металлов; активаторы – меркаптаны и др. восстановители.

П. применяют для обработки кож, мягчения мяса, осветления напитков, а также как лек. ср-во в составе препарата лекозим, применяемого в ортопедии, нейрохирургии и офтальмологии.

Лит.: Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1983, с. 52–54, 133–34, 268; Light A. [a. o.], «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 1964, v. 52, № 5, p. 1276–83; Glazer A., Smith E., в кн.: The enzymes, 3 ed., v. 3, ed. by P. D. Boyer, N. Y.–L., 1971, p. 502–46.

Ю. В. Капитанников.

ПА́РА, см. *Орто, мета, пара.*

ПАРАЛЬДЕГИ́Д, см. *Ацетальдегид.*

ПАРАМАГНЕ́ТИКИ, в-ва, намагничивающиеся во внеш. магн. поле по направлению поля. Это св-во в-в наз. парамагнетизмом. В неоднородном магн. поле П. втягиваются в область сильного магн. поля. Их магн. восприимчивость χ всегда положительна.

Парамагнетизм характерен для в-в, атомы, ионы или молекулы к-рых обладают собств. магн. моментами, но в отсутствие внеш. поля эти моменты ориентированы хаотично и в целом намагниченность в-ва отсутствует. Магн. моменты м. б. обусловлены орбитальным движением электронов в оболочках атомов или молекул (орбитальный парамагнетизм), спиновыми моментами самих электронов (спиновый парамагнетизм), магн. моментами ядер атомов (ядерный парамагнетизм). В отличие от антиферромагнетиков, ферримагнетиков и ферромагнетиков П. в отсутствие внеш. магн. поля не обладают магн. структурой. Внеш. магн. поле приводит к упорядочению магн. моментов и, как следствие, к появлению намагниченности вдоль поля.

Конкуренция между упорядочивающим действием магн. поля и разупорядочивающим действием теплового движения частиц в-ва (атомов, ионов) приводит к след. ф-ле для χ П. (закон Кюри):

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_BT}, \qquad (1)$$

где μ – величина магн. момента атома, N – число парамагнитных атомов в 1 моле в-ва, $\pm k_B$ – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра. При наличии нек-рого взаимод. между магн. моментами и их взаимод. с внутрикристаллич. полем χ П. описывается ф-лой (закон Кюри–Вейса):

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B(T-\theta)}. \qquad (2)$$

где θ – константа Вейса, характеризующая влияние внутрикристаллич. поля. Для ферромагнетиков, становящихся выше точки Кюри П., θ – положит. величина, для антиферромагнетиков, переходящих в парамагнитное состояние выше точки Нееля, θ – в большинстве случаев отрицательна.

Ф-лы (1) и (2) справедливы в области слабых магн. полей, когда намагниченность в-ва I линейно возрастает с ростом напряженности магн. поля H ($I = \chi H$). С возрастанием H и понижением т-ры увеличивается степень упорядочения магн. моментов атомов, а зависимость I от магн. поля и т-ры имеет более сложный вид. Ф-лы (1) и (2) м. б. использованы для определения концентрации парамагнитных атомов по величине их магн. момента и характеру зависимости χ П. от т-ры.

Спиновый парамагнетизм, или парамагнетизм Паули, свойственный металлам, обусловлен электронами проводимости. В случае полупроводников его величина ничтожно мала. Спиновый парамагнетизм металлов не зависит от т-ры. Не зависит от т-ры и парамагнетизм Ван Флека. Он присущ в-вам, атомы или ионы к-рых в осн. энергетич. состоянии не обладают магн. моментом. В данном случае парамагнетизм обусловлен примесью возбужденных состояний с магн. моментом.

В случае ядерного парамагнетизма χ подчиняется закону Кюри [ур-ние (1), где μ – величина ядерного магн. момента, N – концентрация атомных ядер]. Экспериментально ядерный парамагнетизм можно наблюдать в области сверхнизких т-р и лишь у тех в-в, в к-рых отсутствуют электроны проводимости, а электронные оболочки атомов не имеют магн. моментов, напр. у ^{3}He при т-ре ниже 0,1 K.

К П. относят нек-рые газы (напр., O_2, NO), щелочные и щел.-зем. металлы, нек-рые металлы переходных групп с незаполненными *d*- или *f*-электронными оболочками, сплавы этих металлов, хим. соед. переходных металлов, их водные р-ры, твердые р-ры переходных элементов в диамагнитных матрицах, а также своб. радикалы, бирадикалы, молекулы в триплетных электронных состояниях. В парамагнитное состояние переходят антиферро-, ферри- и ферромагнетики при т-рах выше т-р соответствующих фазовых переходов.

Изучение парамагнетизма в-в дает возможность определять магн. моменты атомов, ионов, исследовать их зарядовые состояния, позволяет получать информацию о строении мол. комплексов, сложных молекул, о структуре твердых р-ров парамагнитных ионов в диамагнитных матрицах, о кинетике хим. р-ций с участием своб. радикалов и т. д. Аналогичная информация м. б. получена при помощи ЭПР (осн. метод) и ЯМР. Адиабатич. размагничивание парамагнитных солей (элементов групп Fe и РЗЭ) используют для получения сверхнизких т-р (ниже 1 K). Измерения χ парамагнитных солей применяют для измерения низких т-р.

Лит.: Вонсовский С. В., Магнетизм, М., 1971; Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., М., 1978. См. также лит. при ст. *Магнетохимия.*

Д. Г. Андрианов.

ПАРАМАГНИ́ТНОГО ЗО́НДА МЕ́ТОД, см. *Спинового зонда метод.*

ПАРА́МЕТРЫ СОСТОЯ́НИЯ (от греч. parametrón – отмеривающий, соразмеряющий) (термодинамич. параметры, термодинамич. переменные), физ. величины, характеризующие состояние термодинамич. системы в условиях *термодинамического равновесия.*

Различают экстенсивные П. с. (обобщенные координаты, или факторы емкости), пропорциональные массе системы, и интенсивные П. с. (обобщенные силы, факторы интенсивности), не зависящие от массы системы. Экстенсивные П. с. – т-ра T, давление p, концентрации компонентов, их хим. потенциалы $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k$, напряженности электрич. Гельмгольца, энергия Гиббса, намагниченность и др. Интенсивные П. с. – т-ра T, давление p, концентрации компонентов, их хим. потенциалы $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k$, напряженности электрич. и магнитного полей и т. п. Значение экстенсивного П. с. для системы равно сумме его значений по всем элементам системы (подсистемам), т. е. экстенсивные П. с. обладают св-вом аддитивности. Отнесение экстенсивного П. с. к едини-

це массы или 1 молю в-ва придает ему св-во интенсивного П. с., наз. уд. или молярной величиной соответственно. Интенсивные П. с. могут иметь одно и то же значение во всей системе или изменяться от точки к точке, эти величины не аддитивны, значение интенсивного П. с. не стремится к нулю при уменьшении размеров системы.

Между П. с. системы существуют функцион. связи, поэтому не все П. с. являются взаимно независимыми. Выбор независимых П. с., определяющих состояние системы и значения всех остальных П. с., неоднозначен. В физ. химии в качестве независимых П. с. при отсутствии хим. р-ций в системе чаще всего выбирают интенсивные П. с.– концентрации компонентов (числа молей $n_1, n_2, \ldots, n_k$, отнесенные к единице объема), т-ру T и давление p (или T и уд. объем V). Связь между $T, p, V, n_1, n_2, \ldots, n_k$ устанавливается посредством *уравнения состояния*, к-рое позволяет переходить от одного набора П. с. к другому. Так, *Клапейрона – Менделеева уравнение*, связывающее T, p и V, описывает состояние идеального газа.

Исключительно важную роль в термодинамике р-ров играют П. с.– *парциальные молярные величины*. Для многофазных *многокомпонентных систем*, включая системы с хим. р-циями, число независимых П. с. можно установить с помощью *фаз правила* Гиббса.

Иногда термин «П. с.» используют в смысле «функции состояния» или «естеств. независимой переменной» (см. *Термодинамические потенциалы*). Существуют более общие макроскопические П. с., к-рые характеризуют систему, не обязательно находящуюся в состоянии равновесия.

Лит.: Кубо Р., Термодинамика, пер. с англ., М., 1970; Сычев В. В., Дифференциальные уравнения термодинамики, М., 1981; Базаров И. П., Термодинамика, 3 изд., М., 1983; Хейвуд Р. У., Термодинамика равновесных процессов, пер. с англ., М., 1983; Васильева А. Л., Гладышев Г. П., Экологическая биофизическая химия, М., 1989. *Г. П. Гладышев.*

ПАРАТГОРМО́Н (паратирин, паратиреоидный гормон), полипептидный гормон, вырабатываемый специализир. клетками околощитовидных (паращитовидных) желез животных и человека. Молекула П. (мол. м. ок. 9500) содержит 84 аминокислотных остатка, образующих одну полипептидную цепь. Известна первичная структура П. человека и нек-рых видов животных. Видовые различия в строении молекул ограничиваются неск. аминокислотными остатками. Для реализации биол. эффектов, присущих П., наличие всей его полипептидной цепи необязательно. Осуществлен хим. синтез фрагмента 1–34 П. человека и животных, в значит. степени сохраняющего биол. активность прир. гормона. Небольшую биол. активность П. проявляет его фрагмент 1–29. Однако фрагмент 1–20 неактивен. Укорочение фрагмента 1–34 с N-конца всего на один аминокислотный остаток приводит к его инактивации. В полипептидной цепи П. имеется по крайней мере два разл. участка, определяющих антигенные св-ва его молекулы. Один из них совпадает с N-концевым участком – носителем биол. активности (фрагмент 1–29), другой – с С-концевым фрагментом 53–84.

В процессе биосинтеза П. в результате специфич. протеолиза от N-конца его предшественника отщепляется пептид, состоящий из 25 аминокислотных остатков (сигнальный пептид). Образовавшийся промежут. продукт – пропаратгормон – малоактивен. После отщепления N-концевого гексапептида он превращается в П. Секреция П. паращитовидными железами регулируется Ca^{2+}, находящимся в плазме крови: повышение концентрации Ca^{2+} понижает секрецию гормона, понижение – усиливает.

П. – один из важнейших регуляторов обмена кальция и фосфора в организме высших животных и человека. Введение П. в организм приводит к быстрому повышению уровня Ca^{2+} и понижению уровня неорг. фосфата в крови. Действие П. направлено гл. обр. на скелет и почки. В костях П. активирует резорбтивные процессы, вызывает деминерализацию костной ткани. В почках П. существенно уменьшает реабсорбцию фосфата в почечных канальцах, а также стимулирует образование в этой ткани метаболита витамина D – 1,25-дигидроксихолекальциферола, способного значительно увеличивать всасывание Ca^{2+} из кишечника.

В механизме действия П. (как и мн. др. пептидно-белковых гормонов) на его начальном этапе принимают участие специфич. рецептор плазматич. мембраны клетки-мишени, аденилатциклаза, циклич. аденозинмонофосфат (цАМФ) и протеинкиназа. Активация аденилатциклазы (при воздействии П. на рецептор) приводит к образованию внутри клеток цАМФ, к-рый активирует фермент протеинкиназу, осуществляющую фосфорилирование функционально важных белков, и таким образом «запускает» ряд биохим. р-ций, обусловливающих в конечном счете физиол. эффект гормона.

Препараты П. получают путем выделения из паращитовидных желез животных, а также хим. синтезом биологически активного N-концевого фрагмента. Применяют для лечения заболеваний, связанных с недостаточностью ф-ции паращитовидных желез.

Лит.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 126–44; «Recent Progress in Hormone Research», 1983, v. 39, p. 181–209. *А. А. Булатов.*

ПАРАФИ́Н (нем. Paraffin, от лат. parum – мало и affinis – родственный), смесь предельных углеводородов C_{18}–C_{35}, преим. нормального строения с мол. м. 300–400; бесцв. кристаллы с т. пл. 45–65 °С, плотн. 0,880–0,915 г/см^3 (15 °С); не раств. в воде и этаноле, раств. в большинстве орг. р-рителей, миннер. маслах. Инертен по отношению к большинству хим. реагентов; окисляется HNO_3, O_2 воздуха (при 140 °С) и нек-рыми др. окислителями до жирных к-т; реагирует с Cl_2 с образованием хлорпарафинов.

П. получают депарафинизацией, напр. смесью кетонов с толуолом, и обезмасливанием (удаление жидких углеводородов) масляных дистиллятов нефти с послед. очисткой – сернокислотной, контактной, перколяционной или др. По степени очистки подразделяют на высокоочищенный, очищенный и неочищенный П. Все сорта П. не должны иметь запаха и содержать бенз[*a*]пирен.

П. применяют в пищ. пром-сти (высокоочищенные сорта) при изготовлении тары и упаковочных материалов, в качестве компонента жеват. резинок, для получения белково-витаминных концентратов, изготовления резинотехн. изделий, для парафинолечения, аппретирования тканей, для произ-ва синтетич. жирных к-т, в произ-ве спичек, карандашей, свечей, товаров бытовой химии, в качестве сырья для получения α-олефинов, как электроизоляц. материал, компонент пластичных смазок, присадка к смазочным маслам.

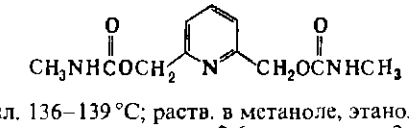
П. – горючее в-во с т. всп. не ниже 160 °С и т. самовоспл. не ниже 300 °С.

Лит.: Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н., Производство парафинов, М., 1973.

ПАРАФИ́НЫ, см. *Насыщенные углеводороды.*

ПАРАФОРМАЛЬДЕГИД, см. *Формальдегид.*

ПАРМИДИ́Н [2,6-*бис*-(N-метилкарбамоилоксиметил)пиридин, ангинин, пиридинолкарбамат, продектин], бесцв. кристаллы; т. пл. 136–139 °С; раств. в метаноле, этаноле и хлороформе. Получают окислением 2,6-лутидина до 2,6-пиридинкарбоновой к-ты с послед. этерификацией и восстановлением ее дибутилового эфира до 2,6-*бис*-гидроксиметилпиридина, к-рый конденсируют с метилизоцианатом. П. – антагонист брадикинина (см. *Кинины*), нормализует проницаемость микрососудов и микроциркуляцию. Применяют для лечения атеросклеротич. поражений сосудов, а также при нек-рых формах туберкулеза, нейродермите, лучевом дерматите. *Г. Я. Шварц.*



ПАРОФА́ЗНЫЙ АНА́ЛИЗ, метод определения состава жидкостей и твердых тел, основанный на хим. анализе контактирующей с ними газовой фазы. Обычно для этой цели используют газовую хроматографию, реже – др. методы, напр. атомно-абсорбц. анализ. П. а. возможен благодаря

экстракции летучих компонентов исследуемого образца газом (воздухом, азотом, гелием и др.) в статич. или динамич. условиях, т. е. дискретными порциями или непрерывным потоком экстрагента соответственно. В простейшем случае прямого статического П. а. исходную концентрацию C_L^0 летучего компонента в исследуемом образце определяют по его концентрации C_G в равновесной газовой фазе, коэф. распределения $K = C_L/C_G$ (C_L – равновесная концентрация компонента в образце) и соотношению объемов газовой (V_G) и конденсир. (V_L) фаз $r = V_G/V_L$; при этом $C_L^0 = C_G \cdot (K + r)$. Даже когда значения K велики (до ~ 1000), пределы обнаружения при П. а. ниже, чем при непосредств. анализе конденсир. фазы, а строгого соблюдения условия термодинамич. равновесия фаз в гетерог. системах с малыми значениями отношения $K/(K + r)$ не требуется. Для повышения чувствительности анализа проводят предварит. концентрирование компонентов в газовой фазе с помощью газовой экстракции с криогенными или сорбционными ловушками летучих компонентов. Определение микропримесей в газах можно проводить методом П. а. после их концентрирования в жидкостях.

При анализе объектов с неизвестными значениями K применяют дискретную (дву- или многократную) или непрерывную экстракцию с периодич. анализами экстрактов или их концентратов; при исчерпывающей экстракции анализируют только концентрат.

Наиб. широко П. а. применяют для определения орг. примесей в питьевой воде, прир. и сточных водах, пищ. продуктах, упаковочных материалах, полимерах, крови, моче, фармацевтич. и косметич. препаратах. Идентификацию по данным П. а. используют в криминалистике, микробиологии, мед. диагностике и диагностике состояния изоляции мощных трансформаторов. П а. дает возможность определять коэф. распределения, коэф. активности, константы хим. и фазовых равновесий в р-рах летучих в-в. Имеются спец. автоматич. анализаторы и приставки к газовым хроматографам, позволяющие проводить П а.

Принцип П. а. составляет основу весьма распространенных в животном и растит. мире способов коммуникации посредством выделения и рецепции феромонов и др. хим. носителей информации. Поэтому исследование закономерностей П. а. имеет значение и для биологии.

Лит. Витенберг А. Г., Иоффе Б. В., Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы, Л., 1982; Иоффе Б. В., «Ж. аналит. химии», 1987, т. 42, в. 2, с. 197–203; Applied headspace gas chromatography, ed. by B. Kolb L., 1980; Ioffe B. V., «J. of Chromatogr.», 1984, v. 290, p. 363–75.

Б. В. Иоффе

ПАРФЮМЕ́РНЫЕ МАСЛА́, см. *Бетые масла.*

ПАРЦИА́ЛЬНЫЕ МОЛЯ́РНЫЕ ВЕЛИЧИ́НЫ, термодинамич. величины, к-рые используют для описания концентрац. зависимостей св-в р-ров. Пусть M – нек-рая экстенсивная ф-ция состояния системы из n компонентов, т. е. св-во, зависящее от массы системы (объем, внутр. энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, теплоемкость и т. п.). Для i-го компонента П. м. в. M_i определяется соотношением:

$$M_i = (\partial M/\partial m_i)_{T,\,p,\,m_{j\neq i}},$$

т. е. равна производной от величины M по числу молей m_i компонента i при постоянных т-ре T, давлении p и числах молей $m_{j\neq i}$ всех остальных компонентов. Так, парциальный молярный объем

$$V_i = (\partial V/\partial m_i)_{T,\,p,\,m_{j\neq i}},$$

где V – объем системы; парциальная молярная энергия Гиббса (*химический потенциал*)

$$\mu_i = (\partial G/\partial m_i)_{T,\,p,\,m_{j\neq i}},$$

где G – энергия Гиббса системы.

П. м. в. характеризует изменение величины M при добавлении к бесконечно большому кол-ву р-ра 1 моля компонента i в условиях постоянства T, p и чисел молей всех остальных компонентов. Если молярная доля x_i компонента равна единице, то П. м. в. M_i обращается в молярную величину M_m для индивидуального в-ва (напр., парциальный молярный объем компонента – в молярный объем). Значение M_i определяется не только природой i-го компонента, но и св-вами системы в целом, поскольку молекулы i-го компонента взаимод. со всеми др. молекулами; в неявном виде эта величина учитывает все изменения св-в системы при внесении i-го компонента.

В реальном р-ре в общем случае все П. м. в. зависят от состава, давления и т-ры. Если р-р идеальный, то при заданных T и p парциальные молярные объем, внутр. энергия, энтальпия, теплоемкость во всей области концентраций постоянны и совпадают с соответствующими молярными величинами чистых компонентов. Хим. потенциал $\mu_{ид}$ и парциальная молярная энтропия $S_{ид}$ связаны с соответствующими молярными величинами чистого в-ва – энергией Гиббса μ_i^0 и энтропией S_i^0 соотношениями:

$$\mu_{ид} = \mu_i^0 + RT\ln x_i,$$
$$S_{ид} = S_i^0 - R\ln x_i,$$

где R – газовая постоянная.

Зависимость П. м. в. от T и p определяется теми же термодинамич. соотношениями, что и для соответствующих экстенсивных св-в. Так, для хим. потенциала μ_i выполняются соотношения, аналогичные тем, к-рые справедливы для энергии Гиббса, а именно:

$$(\partial\mu_i/\partial T)_{p,x_1,\ldots,x_{n-1}} = -S_i$$
$$(\partial\mu_i/\partial p)_{T,x_1,\ldots,x_{n-1}} = V_i.$$

Ф-ция M для системы в целом представляет собой сумму П. м. в. компонентов, умноженных на соответствующие числа молей: $M = \sum_{i=1}^{n} M_i m_i$. В частности, энергия Гиббса системы $G = \sum_{i=1}^{n} \mu_i m_i$. Молярное (удельное) значение $M_m = \sum_{i=1}^{n} x_i M_i$. Зависимости молярного значения M_m от T, p, $x_1, \ldots, x_{n-1}$ служат для нахождения П. м. в.:

$$(\partial M_m/\partial x_i)_{T,p,x_{j\neq i,n}} = M_i - M_n,$$

где

$$M_n = M_m - \sum_{i=1}^{n-1} x_i (\partial M_m/\partial x_i)_{T,p,x_{j\neq i,n}}.$$

Для приближенного определения используют графич. метод (см. рис.). В случае бинарной системы

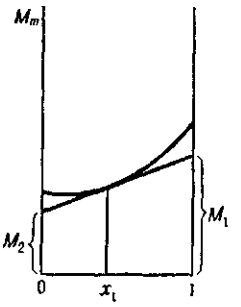


График метод нахождения парциальных молярных величин для бинарной системы. M_m – молярная (удельная) величина, состав системы определяется молярной долей x_1 одного из компонентов. Парциальные молярные величины M_1 и M_2 равны отрезкам, отсекаемым на осях ординат касательной к кривой $M_m(x_1)$ при заданной x_1.

$$(\partial M_m/\partial x_1)_{T,p} = M_1 - M_2,$$
$$M_2 = M_m - x_1 (\partial M_m/\partial x_1)_{T,p}.$$

Изменения П. м. в. при изменении состояния системы связаны между собой *Гиббса – Дюгема уравнением*, к-рое в обобщенном виде записывается след. образом:

$$-(\partial M_m/\partial_T)_{p,x_i} dT - (\partial M_m/\partial p)_{T,x_i} dp + \sum_{i=1}^{n} x_i dM_i = 0.$$

При T, p = const (изотермо-изобарные условия)

$$\sum_{i=1}^{n} x_i dM_i = 0.$$

Согласно этому ур-нию, в бинарной системе П. м. в. M_1 и M_2 при изменении состава изменяются в противоположных направлениях. Экстремумы на кривых $M_1(x_1)$ и $M_2(x_1)$, если таковые имеются, наблюдаются при одном и том же составе и противоположны по типу. Напр., для хим. потенциалов

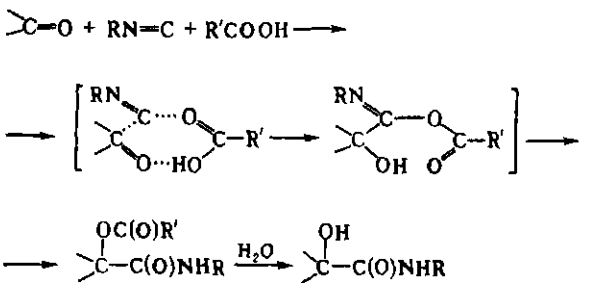
$S_m dT - V_m dp + \sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0$. При T, p = const $\sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0$.

Это соотношение служит для расчета хим. потенциала компонента р-ра на основании концентрац. зависимости хим. потенциалов остальных компонентов, а также используется для проверки на термодинамич. согласованность эксперим. данных о зависимостях хим. потенциалов от состава, т-ры и т. п.

Понятие П. м. в. широко используют при рассмотрении хим. и фазовых равновесий.

Лит.: Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 3 изд., М., 1975; Физическая химия, под ред. Б. П. Никольского, 2 изд., Л., 1987. *Н. А. Смирнова.*

ПАССЕРИНИ РЕАКЦИЯ, получение N-замещенных 1-гидроксикарбоксамидов взаимод. альдегидов или кетонов с ароматич. или алифатич. изонитрилами и карбоновыми к-тами с послед. гидролизом образующихся 1-ацилоксикарбоксамидов:



Р-цию обычно проводят в апротонном р-рителе смешиванием эквимол. кол-в реагентов и выдерживанием реакц. среды при −20 °С неск. дней; затем осуществляют гидролиз. В р-цию вступают алифатич., алициклич. и ароматич. альдегиды и кетоны. Выходы конечного продукта достигают 90%.

Модификация П. р. – получение 1-трифторацетилоксикарбоксамидов взаимод. при −5 °С альдегида, *трет*-C_4H_9NC, пиридина и CF_3COOH в CH_2Cl_2 с последующим нагреванием смеси до 20 °С (выход 30–70%).

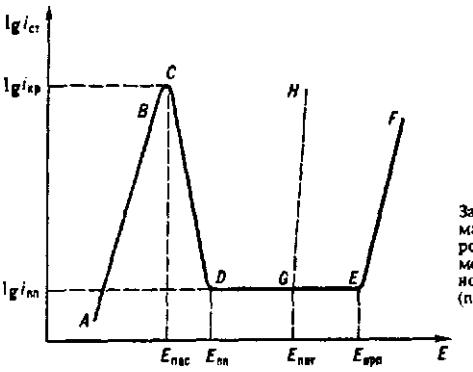
П. р. имеет препаративное значение благодаря возможности синтеза разнообразных классов соединений. Так, использование в качестве карбонильной компоненты 1-хлоркетонов приводит к 2-ацилокси-3-хлоркарбоксамидам, из к-рых легко м. б. получены азетидиноны или оксираны:

Р-ция открыта в 1921 М. Пассерини.

Лит.: Тищенко И. Г. [и др.], «Доклады АН БССР», 1980, т. 24, № 8, с. 719–21; Hagedorn I., Eholzer U., «Chem. Ber.», 1965, Bd. 98, № 3, S. 936–40; Lumma W., «J. Org. Chem.», 1981, v. 46, № 18, p. 3668–71; Sebti S., Foucaud A., «Synthesis», 1983, № 7, p. 546–49. *К. В. Вацуро.*

ПАССИ́ВНОСТЬ МЕТА́ЛЛОВ, повышенная стойкость металлов против коррозии в условиях, когда термодинамически металл реакционноспособен. Обусловлена образованием защитных поверхностных соединений при взаимодействии металла с компонентами среды в процессе *анодного растворения*. Переход металла в пассивное состояние наз. пассивацией, образующийся на его пов-сти слой – пассивирующим слоем. Пассивирующие слои тормозят, помимо окисления металлов, также протекание на их пов-сти электродных окислит.-восстановит. р-ций. По составу пассивирующих слоев различают оксидную П. м. и солевую (возможны слои более сложного состава). Термин «П. м.» нередко используют для описания торможения поверхностными слоями нек-рых др. гетерог. р-ций: газовой коррозии (оксидные пленки и окалины), электрокристаллизации (адсорбц. пленки ПАВ).

П. м. была открыта М. В. Ломоносовым (1743) на примере устойчивости железа к растворению в концентрир. HNO_3; более подробно эта система была исследована М. Фарадеем (1836), к-рый пришел к выводу об образовании на границе металл – к-та особого защитного слоя. Впоследствии выяснилось, что пассивность характерна для переходных и ряда др. металлов в первую очередь в водных и многих водно-орг. р-рах электролитов, где пассивирующим компонентом является вода.



Зависимость логарифма стационарной скорости $i_{ст}$ растворения металла от электродного потенциала E (пояснения в тексте).

Основные закономерности П. м. установлены посредством изучения зависимости от электродного потенциала E стационарной скорости $i_{ст}$ растворения металла М (см. рис.). При изменении E путем анодной поляризации или введения в р-р окислителя (молекул O_2, ионов Fe^{3+}, Ce^{4+} и др.) наблюдается характерный для активного металла экспоненц. рост $i_{ст}$ с повышением E (участок AB). Затем рост $i_{ст}$ замедляется и выше нек-рого потенциала $E_{пас}$ скорость растворения металла резко снижается (участок CD) и принимает практически постоянное (обычно низкое) значение в интервале потенциалов $E_{пп} - E_{прп}$ (участок DE – пассивная область), после чего рост скорости растворения возобновляется (участок EF). Значение $E_{пас}$ обычно наз. потенциалом пассивации, соответствующую ему скорость растворения металла $i_{кр}$ – критич. током пассивации, $E_{пп}$ и $i_{пп}$ – потенциалом и током полной пассивации (полной пассивности). Потенциал $E_{прп}$, при к-ром растворение вновь ускоряется, наз. потенциалом перепассивации (EF – область перепассивации).

Описанные характерные потенциалы и токи (пассивационные характеристики) определяются составами и св-вами металла и среды (см. табл.). В общем случае эти характеристики улучшаются с повышением сродства металла к кислороду, при гомогенизации структуры металлич. материала, в частности аморфизацией или созданием микрокристаллич. структуры.

Значения $E_{пас}$, $i_{кр}$ и $E_{пп}$ обычно снижаются при уменьшении т-ры среды, повышении pH (от кислых до нейтральных или слабощелочных р-ров), увеличении концентрации воды c_{H_2O} в водно-орг. р-рах электролитов. При c_{H_2O} ниже нек-рого критич. значения ($\approx 0{,}01$–10%) оксидная П. м.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАССИВНОСТИ НЕК-РЫХ МЕТАЛЛОВ В ДЕАРИРОВАННЫХ 0,5 М Р-РАХ H_2SO_4 при 20–25 С (потенциалы $E_{пас}$, $E_{пп}$ и $E_{прп}$ в В по отношению к нормальному водородному электроду, токи $i_{кр}$ и $i_{пп}$ в А м$^{-2}$)

Металл	$E_{пас}$	$i_{кр}$	$E_{пп}$	$i_{пп}$	$E_{прп}$
Железо	≈0,5	$2\cdot10^{3}$	≈0,7	$7\cdot10^{-2}$	1,65
Никель	0,15	$1\cdot10^{2}$	0,4	$2,5\cdot10^{-2}$	1,1
Хром	−0,35	$1,7\cdot10^{2}$	−0,05	$5\cdot10^{-4}$	1,1
Молибден	–	–	$<-0,3$	$1\cdot10^{-4}$	0,1
Титан	−0,25	0,6	0,0	$1\cdot10^{-2}$	–
Нержавеющая сталь 18Cr – 8Ni	−0,05	1,0	0,1	$1\cdot10^{-3}$	1,1
Аморфный сплав $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$	0,0	1,0	0,3	$1,5\cdot10^{-2}$	1,05

становится невозможной: вместо снижения $i_{кр}$ регистрируется выход на предельный анодный ток. Подобным же образом кривая $E-i_{ст}$ трансформируется при увеличении концентрации HCl в водном р-ре, т-ры и т. п. Возможен самопроизвольный (без поляризации от внеш. источника) переход металла в пассивное состояние – самопассивация. Она происходит, если скорость катодного восстановления окислителя $i_{ок}$ при $E_{пас}$ удовлетворяет соотношению: $i_{ок} > i_{кр}$. При этом потенциал коррозии $E_{кор}$ устанавливается в пассивной области выше $E_{пп}$ и отсутствует максимум на зависимости анодного тока от потенциала (см. *Коррозия металлов*).

При наличии в р-ре определенных активирующих анионов (Cl^-, Br^-, CNS^- и др.) при нек-ром потенциале $E_{пит} < E_{прп}$ на участке GH может развиваться др. процесс нарушения П. м. – локальная активация (см. *Питтинговая коррозия*). В области потенциалов положительнее $E_{прп}$ растворение металла обусловлено развитием нового анодного процесса, гл. обр. окисления металла до его соед. высшей валентности, не обладающих защитными св-вами (напр., Cr^{VI} вместо Cr^{III}). В пассивной области при быстрых изменениях потенциала наблюдаются отклонения тока i от стационарного значения. В частности, при скачкообразном повышении E ток вначале резко увеличивается, в первом приближении по ур-нию:

$$i = k_E \exp(2,3E/b), \qquad (1)$$

где k_E – предэкспоненц. множитель, зависящий от потенциала и времени, b – эмпирич. постоянная. Затем ток возвращается (с замедлением) к значению $i_{ст}$. При этом в кислых р-рах разность $i - i_{ст}$ расходуется частично на переход ионов металла в р-р, частично на дополнит. формирование пассивирующего слоя (в первые мгновения, вероятно, и на его депротонизацию, т. к. обычно этот слой в той или иной мере гидратирован).

Механизм оксидной П. м. Относительно природы пассивирующих оксидных слоев и механизма торможения ими растворения металла традиционно существуют две точки зрения. Согласно «пленочной» концепции, пассивный металл защищен от коррозии сплошной (беспористой) поверхностной пленкой фазового оксида. Действительно, в большинстве случаев на пов-сти пассивных металлов разл. методами обнаружены и изучены фазовые оксиды толщиной обычно до неск. нм. В зависимости от природы металла и условий пассивации такие пленки по строению и св-вам различаются: они бывают одно- и двухслойными, кристаллич., аморфными, полимерного типа, полупроводниковыми *n*-типа, *p*-типа или со св-вами $p-n$-перехода. Во всех случаях для барьерного слоя пленки, лимитирующего транспорт реагентов, характерна небольшая нестехиометричность, в частности избыток кислорода или недостаток катионных вакансий на внешней (обращенной к электролиту) стороне слоя. Значения $E_{пас}$ и $E_{пп}$ для ряда металлов (Fe в щелочных р-рах, Ni, Cu и др.) весьма близки к равновесным потенциалам металл-оксидных электродов типа $M + nH_2O \rightleftarrows MO_n + 2nH^+ + 2ne$. Законы утолщения оксидных пленок во времени (логарифмич., параболич. и др.) аналогичны таковым при росте оксидных слоев и окалин в процессах

газовой коррозии, а электрохим. процессы на нек-рых оксидных электродах подобны таковым на пассивных металлах.

«Адсорбционная» концепция исходит из представлений об энергетич. неоднородности пов-сти металла; предполагается, что П. м. может обеспечиваться долями монослоя кислорода, к-рый образуется при диссоциативной хемосорбции воды на металле. Хемосорбированный кислород изменяет строение *двойного электрического слоя* или блокирует активные центры на пов-сти, образуя прочные хим. связи с металлом (частично ковалентного типа). Пассивация долями монослоя экспериментально подтверждена для ряда систем, напр. Fe в щелочных р-рах, Pt и Ni в кислых. К тому же пассивирующие оксидные слои в нек-рых случаях настолько тонки, что их трудно считать фазовыми (Cr в к-тах). В пользу адсорбц. концепции свидетельствует тот факт, что, напр., Ni ведет себя как пассивный металл в серной к-те с добавлением ионов I^- или в диметилсульфоксидных р-рах в условиях, когда на его пов-сти образуются адсорбц. слой ионов I^- или молекул диметилсульфоксида (фазовые оксидные пленки отсутствуют). Кривая анодного растворения в области перехода к пассивному состоянию (участок $ABCD$ на рис.) м. б. рассчитана на основе представлений о конкуренции анодного растворения (р-ции 2,3) и пассивирующей адсорбции кислорода (р-ции 2, 4, 5):

$$M + H_2O \rightleftarrows (MOH)_{адс} + H^+ + e \qquad (2)$$

$$(MOH)_{адс} \rightarrow (MOH)^+_{адс} + e \qquad (3)$$

$$(MOH)_{адс} + H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H^+ + e \qquad (4)$$

$$M(OH)_2 \rightleftarrows MO + H_2O \qquad (5)$$

Постоянная скорость растворения в пассивной области при росте E (участок DE) объясняется тем, что повышение тока из-за увеличения экспоненц. множителя в ур-нии (1) полностью компенсируется уменьшением во времени предэкспоненц. множителя k_E за счет дополнит. адсорбции кислорода на пассивную пов-сть.

В рамках каждой из двух концепций делаются попытки объяснить все факты и эмпирич. закономерности оксидной П. м. Так, нек-рые сторонники адсорбц. концепции признают существование на пассивной пов-сти фазового оксида, но основное защитное действие связывают с хемосорбцией кислорода на границе металл – оксид или оксид – р-р. В нек-рых вариантах пленочной концепции энергетич. неоднородность пов-сти учитывается при рассмотрении образования и роста зародышей новой фазы, в процессах нарушения П. м. По-видимому, при оксидной П. м. адсорбция и образование фазовых пленок должны рассматриваться в неразрывной связи друг с другом, причем в разл. случаях тот или иной процесс м. б. определяющим.

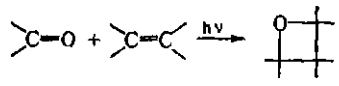
Практическое значение П. м. исключительно велико. Она обеспечивает необходимую коррозионную стойкость конструкций и изделий, изготовляемых из разл. сталей, алюминия, титана и др. нестойких металлов во многих прир. и технол. средах. Широко применяется самопассивация металлич. материалов, достигаемая путем легирования добавками, к-рые снижают критич. ток (напр., Ni, Mo) или и ток, и потенциал пассивации (напр., Cr в кристаллич. сплавах на основе железа, P и C в аморфных сплавах) (см. *Коррозионностойкие материалы*). Т. наз. катодное легирование сводится к ускорению катодного восстановления окислителя из-за того, что на пов-сти накапливаются частицы коррозионностойкой добавки (напр., Pd или Mo в сплавах на основе Ti), на к-рых катодный процесс происходит при меньшем перенапряжении. Такого же результата добиваются введением в среду дополнит. окислителя или повышением его концентрации. Во всех этих случаях должны выполняться условия: $E_{кор} < E_{прп}$ или $E_{кор} < E_{пит}$.

Если самопассивация материала невозможна или нецелесообразна, для повышения коррозионной стойкости оборудования используется анодная защита, основанная на принудит. поддерживании электродного потенциала в пассивной области путем регулирования тока растворения (см. *Электро-*

химическая защита). Нарушения П. м.—частая причина выхода оборудования из строя, аварий, преждевременных ремонтов. П. м. может затруднять нек-рые технол. процессы, напр. электрохим. размерную обработку, *электроосаждение* металлов с р-римыми анодами.

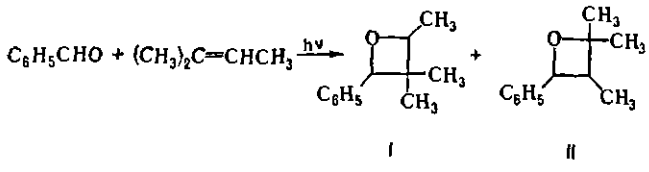
Лит.: Колотыркин Я. М., в сб.: Проблемы физической химии, в. 1, М., 1958; Томашов Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, М., 1959; Кабанов Б. Н., Электрохимия металлов и адсорбция, М., 1966; Новаковский В. М., «Защита металлов», 1979, т. 15, № 1, с. 3–19; Колотыркин Я. М., Металл и коррозия, М., 1985; Кеше Г., Коррозия металлов, пер. с нем., М., 1984; Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы, М., 1986; Попов Ю. А., «Электрохимия», 1986, т. 22, № 1, с. 90–95; № 6, с. 762–67; Сухотин А. М., Физическая химия пассивирующих пленок на железе, Л., 1989.

ПАТЕРНО́ – БЮХИ РЕА́КЦИЯ, фотохим. циклоприсоединение карбонильцых соед. к олефинам с образованием оксетанов:



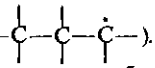
Карбопильными соед. могут быть алифатич. и ароматич. альдегиды и кетоиы, α-дикетоны, хиноны, α-кетоэфиры и ацилцианиды, олефины – ациклич. и циклич. соед. с разл. заместителями при двойной связи. Р-цию обычно проводят в апротонном р-рителе (напр., в бензоле, гексане) при УФ облучении (λ 360 нм). Выходы оксетанов 60 90%. Оси. побочные продукты – олигомеры и полимеры.

Несимметричные олефины образуют, как правило, *смеси* изомерных оксетанов, напр.:

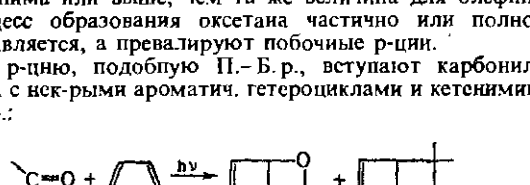


I II

В этой р-ции общий выход составляет 64%; выход I в 1,6 раза больше, чем II. При использовании в р-ции вместо бензальдегида ацетофенона р-ция осуществляется более селективно (смесь содержит ок. 90% оксетана, соответствующего соед. I).

Считается, что ключевая стадия р-ции – образование донорно-акцепторного комплекса (эксиплекса) между возбужденной молекулой карбонильного соед. и олефином. Далее эксиплекс преобразуется в бирадикал в $n-\pi^*$-триплетном или синглетном состоянии (спектрально обнаружен интермедиат ). В последнем случае оксетановый цикл замыкается быстрее, что предопределяет более высокий выход конечных продуктов. Установлено, что когда энергия триплетного состояния карбонильного соед. сравнима или выше, чем та же величина для олефина, то процесс образования оксетана частично или полностью подавляется, а превалируют побочные р-ции.

В р-цию, подобную П.–Б. р., вступают карбонильные соед. с нек-рыми ароматич. гетероциклами и кетениминами, напр.:



Тиокетоны образуют с олефинами неустойчивые тиетаны, к-рые обычно претерпевают дальнейшие превращ. под действием УФ облучения.

П.–Б. р. широко используют в препаративном синтезе. Р-ция открыта в 1909 Э. Патерно и Г. Чиффи, позднее подробно изучалась Я. Бюхи.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 392–96; Muller L., Hamer J., 1,2-Cycloaddition Reactions, N. Y., 1967; Arnold D., «Adv. Photochem.», 1968, v. 6, p. 301–423; Jones., «Org. Photochem.», 1981, p. 1–122.

Г. И. Дрозд.

ПА́УЛИ ПРИ́НЦИП, фундаментальный принцип квантовой механики, согласно к-рому у системы тождественных элементарных частиц с полуцелым спином (фермионов) каждое квантовое состояние м. б. занолнено не более чем одной частицей. В. Паули сформулировал этот принцип, названный им принципом запрета, в январе 1925, незадолго до того, как была создана квантовая механика (1925–26), для объяснения наблюдаемых закономерностей в электронных спектрах атомов, помещенных в магн. поле. Согласно этой формулировке, в атоме не может существовать двух или более электронов, для к-рых значения всех четырех квантовых чисел n, l, m_l и m_s одинаковы (см. *Атом*). В то время понятие *спина* еще не было введено, поэтому четвертое квантовое число не описывалось у В. Паули никакой моделью. Он назвал связанное с ним св-во «характерной двузначностью квантовых свойств электрона, которую нельзя описать классически».

Впоследствии было показано (П. Дирак, 1926), что П. п. является следствием антисимметричности волновой ф-ции системы относительно перестановок электронов. В случае системы из N невзаимодействующих электронов антисимметричная волновая ф-ция $\Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)$ м. б. представлена в виде определителя (детерминанта), составленного из волновых ф-ций электронов $\psi_{k_p}(\xi_i)$ в квантовых состояниях k_p, характеризуемых каждое четырьмя квантовыми числами (ξ_i – совокупность пространств. координат и спина i-го электрона):

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\xi_1) & \psi_{k_1}(\xi_2) \ldots \psi_{k_1}(\xi_N) \\ \psi_{k_2}(\xi_1) & \psi_{k_2}(\xi_2) \ldots \psi_{k_2}(\xi_N) \\ \cdots & \cdots \\ \psi_{k_N}(\xi_1) & \psi_{k_N}(\xi_2) \ldots \psi_{k_N}(\xi_N) \end{vmatrix}$$

Если к.-л. две строки детерминанта совпадают, он тождественно обращается в нуль. Отсюда следует, что все наборы квантовых чисел k_p должны быть разными, т. е. не м. б. двух электронов в одном состоянии.

В дальнейшем принцип запрета был сформулирован для всех известных частиц, а не только для электронов (В. Паули, 1940). А именно: в системе тождеств. частиц со спином s осуществляются только такие состояния, для к-рых полная волновая ф-ция при перестановке любой пары частиц умножается на $(-1)^{2s}$, т. е. волновая ф-ция симметрична для целочисленных s (система частиц подчиняется статистике Бозе – Эйнштейна) и антисимметрична при полуцелых s (статистика Ферми – Дирака). Частицы с целыми значениями спина наз. бозонами, с полуцелыми – фермионами.

Принцип запрета относится и к перестановочной симметрии составных частиц, напр. атомных ядер. В зависимости от спина ядра можно говорить о ядрах-бозонах и ядрах-фермионах. Учет П. п. для ядер молекулы проявляется, в частности, во *вращательных спектрах*. Напр., в молекуле $^{16}O_2$ ядра атомов ^{16}O состоят из четного числа нуклонов-фермионов и потому имеют целочисл. спин (являются бозонами). Это означает, что волновая ф-ция молекулы $^{16}O_2$ должна быть симметричной относительно перестановок ядер. Это приводит к запрету всех вращат. уровней энергии с нечетными значениями вращат. момента, что подтверждается наблюдаемыми закономерностями во вращат. спектрах.

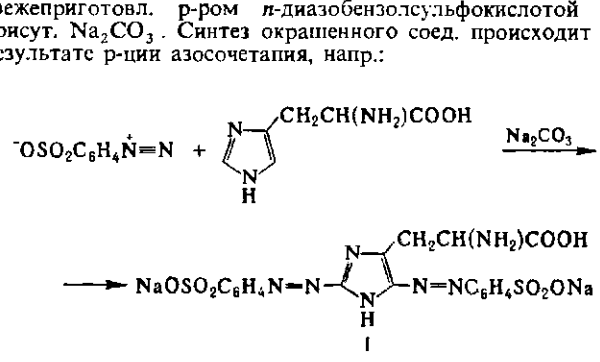
Понятие *квантового состояния* частицы в системе справедливо в тех случаях, когда взаимод. между частицами можно заменить нек-рым эффективным полем, а каждую частицу можно характеризовать индивидуальным набором квантовых чисел; при строгом рассмотрении системы взаи-

мод. частиц существуют только квантовые состояния всей системы в целом. Одночастичное приближение лежит в основе метода самосогласов. поля (метод Хартри–Фока; см. *Молекулярных орбиталей методы*), широко применяемого в теории атомных и мол. спектров, квантовой теории хим. связи, при описании оболочечных моделей атома и ядра и т. д.

П. п. в рамках одночастичного приближения позволяет обосновать периодич. систему хим. элементов Д. И. Менделеева, т. к. наличие в одном состоянии только одного электрона объясняет последовательность заполнения электронных оболочек и связанную с этой последовательностью периодичность св-в элементов. Макс. число электронов в оболочке с главным квантовым числом n определяется, согласно П. п., числом разл. наборов квантовых чисел l, m_l и m_s, т. е. равно $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$. Отсюда получаются числа заполнения электронных оболочек в порядке возрастания номера оболочки: 2, 8, 18, 32 ... Для эквивалентных электронов атома, т. е. электронов с одинаковыми n и l, в силу П. п. осуществляются не все возможные состояния, а лишь те, к-рые различаются m_l или m_s. В частности, для электронной конфигурации $(np)^2$ правило векторного сложения моментов кол-ва движения дает шесть термов: $^{1,3}S$, $^{1,3}P$, $^{1,3}D$, из к-рых разрешены только три: ^1S, ^3P и ^1D, т. к. для остальных трех термов наборы квантовых чисел для двух электронов совпадают. Учет П. п. необходим также при нахождении разрешенных электронных состояний молекул и мол. комплексов. П. п. играет фундам. роль в квантовой теории *твердого тела*, теории *ядерных реакций* и р-ций между *элементарными частицами*.

Лит.: Ван-дер-Варден Б., в сб.: Теоретическая физика 20 в., М., 1962, с. 231; Паули В., там же, с. 357; Каплан И. Г. «Успехи физ. наук», 1975, т. 117, в. 4, с. 691–704; его же, в сб.: Теоретико-групповые методы в физике, т. 1, М., 1980, с. 175; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, 4 изд., М., 1989. *И. Г. Каплан.*

ПАУЛИ РЕА́КЦИЯ, цветная р-ция на белки, содержащие остатки тирозина и(или) гистидина (а также на эти аминокислоты), к-рую осуществляют смешиванием р-ра белка со свежеприготовл. р-ром *п*-диазобензолсульфокислотой в присут. Na_2CO_3. Синтез окрашенного соед. происходит в результате р-ции азосочетания, напр.:



Образующееся соед. I имеет в щелочной среде красную окраску, меняющуюся на желто-красную при подкислении.

Р-ция неспецифична, т. к. в р-цию азосочетания вступают мн. соед., содержащие в молекуле ароматич. или гетероароматич. цикл. *П. Д. Решетов.*

ПЕК ДРЕВЕ́СНЫЙ, нелетучий остаточный продукт, образующийся при перегонке *древесной смолы*. В зависимости от способа перегонки и глубины отбора фракций (древесносмоляных масел) П. д. – высоковязкое жидкое или твердое в-во черного цвета с блестящим изломом. Сложная смесь орг. соед.; осн. компонент – высокомол. фенолокислоты (55–85%), по хим. природе сходные с феноло-формальд. смолами, остальное – нейтральные в-ва (циклич. альдегиды, кетоны и спирты, полные эфиры фенолов, углеводороды, 6–25%) и продукты конденсации фенолов с альдегидами. П. д. не раств. в воде, раств. во мн. орг. р-рителях; в р-рах щелочей образует эмульсии.

П. д. производят на смолоперегонных установках в кубах периодич. действия (наиб. термостойкий продукт с т. размягч. 81–130 °С и $\sigma_{раст}$ 5 кгс/см^2) или в непрерывно действующих трубчатых печах. При неполном отборе древесносмоляных масел получают пластичный продукт (55–80 °С).

Осн. направления использования – получение древеснопековых литейных крепителей (крепителей ДП), связующих для произ-ва активных углей, добавок к бетонам, простилочного вара и др.

Крепители ДП представляют собой порошкообразные смеси: двухкомпонентные – П. д. (т. размягч. более 80 °С) и формовочная глина в соотношении 70:30, трехкомпонентные (т. наз. древесно-сульфитный концентрат) – П. д. (50%), глина (20–25%), сухая сульфитно-дрожжевая бражка (25–30%). Эти крепители применяют в качестве связующих при изготовлении стержней и форм для чугунного и стального литья. Связующее для произ-ва гранулир. активных углей – р-р П. д. (55–60%) в древесносмоляных маслах (15–20%) с добавлением т. наз. пиролизной тяжелой смолы (продукт термич. переработки остаточного нефтяного сырья, 20–30%).

При омылении низкоплавкого П. д. 20%-ным водным р-ром NaOH получают т. наз. омыленную древесную смолу (СДО). Последнюю используют в качестве воздухововлекающей и пластифицир. добавки при получении бетонов для снижения их объемной массы (экономия цемента), улучшения текучести и теплофиз. св-в. Сплавление П. д. с тяжелыми древесносмоляными маслами в соотношении 2:1 дает продукт с т. размягч. 40–50 °С, применяемый как простилочный вар в обувном произ-ве. На основе П. д. в смеси с древесносмоляными р-рителями приготовляют также т. наз. пековый лак для покраски деревянных и металлич. изделий. Кроме того, П. д. используют в качестве компонента смесей для получения антипригарных покрытий в литейном произ-ве, древеснопекового кокса и связующего для брикетирования древесноугольной мелочи.

Лит. см. при ст. *Древесная смола.* *Ю. М. Гольдшмидт.*

ПЕК КАМЕННОУГО́ЛЬНЫЙ, твердый продукт переработки *каменноугольной смолы* (выход 50–60% по массе). Однородное по внеш. виду, термопластичное в-во черного цвета с блестящим раковистым изломом. Элементный состав (%): 92–93 С, 4,3–4,7 Н, 0,3–0,85 S, 1,7–1,8 N, 0,8–1,0 О. Плотность 1,2–1,3 г/см^3, зольность 0,2–0,3%. Не имеет определенных т-р плавления и затвердевания; плавится в интервале, характеризуемом т-рой размягчения. Различают П. к. среднетемпературный (т. размягч. 65–90 °С; т. всп. 200–250 °С; выход летучих в-в, образующихся при термич. разложении, 53–63%) и высокотемпературный (соотв. 135–150 °С; 360–400 °С; 43–54%). Повышение т-ры размягчения достигается дистилляцией среднетемпературного П. к. с водяным паром или инертными газами и обработкой воздухом.

Для технол. целей наиб. важны кроме плотности след. св-ва П. к.: вязкость, поверхностное натяжение, смачиваемость, термостабильность, спекаемость, а также способность давать коксовый остаток. Для пеков с разными т-рами размягчения эти св-ва неодинаковы и существенно зависят от качества сырья и условий получения.

Осн. компоненты: многоядерные конденсированные ароматич. и гетероциклич. соед., продукты их полимеризации и поликонденсации. В П. к. идентифицировано ок. 500 соед., в т. ч. бензоантрацен, бензопирены, перилен, бензофлуорены, флуорантен, нафтацен, хризен, бразан и алкилбразаны, трифенилен и др.

Из-за сложности хим. состава П. к. характеризуют обычно групповым составом его фракций, обладающих разл. р-римостью в изооктане, толуоле и хинолине. Различают: α-фракцию, нерастворимую в толуоле; β-фракцию, нерастворимую в изооктане; γ-фракцию, р-римую во всех перечисл. р-рителях. В свою очередь, α-фракцию разделяют на нерастворимую в хинолине и толуоле (α_1) и р-римую в хинолине, но нерастворимую в толуоле (α_2). Пределы

содержания α- и α_1-фракций в разных марках П. к. регламентированы.

П. к. представляют собой пространств.-структурир. дисперсные системы. Для разных пеков дисперсная фаза, характеризующая их спекаемость, имеет сравнительно близкие св-ва и структуру, а дисперсионная среда, к-рой присущи пластич. св-ва, сильно различается.

П. к. применяют для выработки *кокса пекового* (зольность не более 0,25–0,50%) и нека-связующего, используемых при получении анодной массы в произ-ве Al, электродов и электродных стержней, графитир. изделий, углеграфитовых блоков и т. д.; для изготовления брикетир. угольного топлива, мягкой кровли, пековых пластмасс и лака для защиты от коррозии труб, резервуаров, металлоконструкций и др.

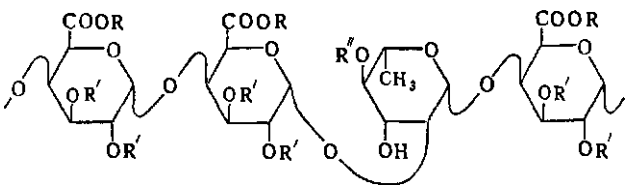
Смешением П. к., кам.-уг. масел и высококипящих фракций кам.-уг. смолы получают т. наз. препарированные смолы. В отдельные сорта вводят пластификаторы (напр., нефтяные битумы) и наполнители (асбест, сланцевая, доломитовая, слюдяная или тальковая пыль). Эти смолы используют как пропиточные и покровные массы при изготовлении кровельных материалов и мастик, а также пековолокнистых труб; для пропитки картона, в произ-ве тальк-кожи; как компонент эпоксидно-каменноугольных эмалей для антикорроз. покрытий; как горючие смеси для подсвечивания пламени в мартеновских печах; как сырье для изготовления смолодоломитовых конвертерных огнеупоров; смолы из смесей П. к. с антраценовым маслом (или антраценовой фракцией) и пековыми дистиллятами применяют в качестве дорожно-строит. материала и для изготовления аккумуляторных баков.

П. к. – токсичный продукт; отравления и кожные поражения возможны при воздействии пыли и паров расплавл. продукта, при контакте с угольными брикетами; при выделении летучих соед. из анодов, изготовленных на основе пекового кокса, а также при его получении. ПДК для летучих соед. 0,5 мг/м^3. Мировое произ-во более 8 млн. т/год (1987).

Лит.: Вредные вещества в промышленности, т. 1 – Органические вещества. Справочник, под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной, 7 изд., т. 1, Л., 1976, с. 165–68; Привалов В. Е., Степаненко М. А., Каменноугольный пек, М., 1981.

М. С. Литвиненко.

ПЕКТИНЫ (пектиновые в-ва) (от греч. pektós – свернувшийся, сгущенный, замерзший), растит. полисахариды, в основе молекул к-рых лежит главная цепь из 1 → 4-связанных остатков α-D-галактуроновой к-ты, содержащая неск-рое (иногда значительное) кол-во остатков 2-О-замещенной L-рамнопиранозы (см. ф-лу).



D-Галактуроновая к-та L-Рамнопираноза

R = H или CH_3; R′ = H, CH_3CO, реже – углеводная цепь;

R″ = H или углеводная цепь

Карбоксильные группы остатков галактуроновой к-ты часто существуют в виде метиловых эфиров (встречаются как низкометилированные, так и высокометилированные П. со степенью этерификации св. 50%), а гидроксилы при С-2 и С-3 могут быть ацетилированы. Остатки L-рамнозы обычно образуют единичные включения в главную цепь, но изредка бывают соединены друг с другом; для ряда П. с высоким содержанием рамнозы доказано строгое чередование остатков α-D-галактуроновой к-ты и α-L-рамнопиранозы в главной цепи. В положении 4 остатков рамнозы, а иногда и в др. положениях главной цепи могут присоединяться более или менее сложные боковые цепи, построенные из остатков D-галактозы, L-арабинозы, реже D-ксилозы, D-глюкуроновой к-ты, L-фукозы, D-апиозы и др. моносахаридов; содержание этих дополнит. моносахаридов колеблется в широких пределах (от 0 до 50%). Небольшая часть гидроксильных групп молекул нек-рых П. может быть этерифицирована феруловой к-той (4-HO)(3-CH_3O)C_6H_3CH=$CHCOOH$.

Термин «пектиновые в-ва» часто употребляют в широком смысле, относя к ним кроме собственно П. также нейтральные арабинаны и галактаны, сопутствующие П. при их извлечении из растит. материала. В этом случае кислые компоненты смесей полисахаридов наз. пектиновыми к-тами, а их соли – пектинатами; омылением сложноэфирных групп получают пектовые к-ты, соли к-рых наз. пектатами.

П. – компоненты первичных клеточных стенок растений, где находятся в комплексе с гемицеллюлозами и целлюлозой. Они играют важную роль в клеточном делении и росте молодых клеток, в поддержании водного и солевого баланса нелигнифицир. тканей. В значит. кол-вах П. накапливаются в сочных плодах и др. запасающих органах растений. Ряд полисахаридов, по своей локализации в растении относимых к камедям или слизям, по хим. природе являются типичными П.

В растит. тканях П. могут находиться в виде нерастворимого протопектина, для разрушения к-рого при экстракции П. применяют к-ты или комплексообразователи, связывающие двухвалентные катионы (оксалат аммония, гексаметафосфат Na, этилендиаминтетрауксусную к-ту). Обычно получаемые препараты П. имеют мол. массу порядка неск. сотен тысяч и в виде солей щелочных металлов хорошо раств. в воде.

Наиб. практически ценным св-вом П. является склонность к образованию гелей, обусловленная способностью участков молекул, построенных из остатков α-D-галактуроновой к-ты, к межмол. ассоциации. При этом для низкометилированных П. решающую роль играет координация этих остатков с ионами Ca^{2+} или снижение степени диссоциации карбоксильных групп в результате подкисления; для высокометилированных П. важное значение приобретают гидрофобные взаимодействия. В обоих случаях сильное влияние на св-ва гелей оказывает характер распределения отдельных структурных элементов молекулы П. вдоль цепи полимера. Гелеобразующие св-ва усиливаются в присут. гидрофильных в-в (напр., сахарозы, глицерина).

П. наиб. устойчивы при pH ок. 4. В более кислой среде наблюдается гидролиз сложноэфирных групп и гликозидных связей, а в щелочной – омыление сложных эфиров и расщепление главной цепи в результате β-элиминирования (см. *Фрагментации реакции*). При действии NH_3 или аминов сложноэфирные группы превращаются в амидные; «амидированные» П. также представляют интерес как гелеобразующие полимеры.

Известно неск. типов ферментов, расщепляющих П., к-рые можно выделить из высших растений или из грибов. Пектинэстеразы катализируют гидролиз метиловых эфиров, лиазы (трансэлиминазы) деполимеризуют главную цепь, катализируя β-элиминирование с образованием концевых остатков 4,5-ненасыщ. уроновой к-ты, а полигалактуроназы катализируют гидролиз главной цепи. Комплексы пектолитич. ферментов находят практич. применение при осветлении фруктовых соков, а индивидуальные ферменты используют в структурном анализе П.

Сырьем для пром. получения П. служат лимонная корка (содержание П. 20–40%), жом яблок (10–20%) и сахарной свеклы, корзинки подсолнечника. П. используют почти исключительно в пищ. пром-сти для произ-ва джемов, желе, фруктовых консервов и т. д.

Лит.: Шелухина Н. П., Научные основы технологии пектина, Фр., 1988; Stephen A. M., в кн.: Polysaccharides, v. 2, ed. by G. O. Aspinall, N. Y., 1983,

p. 97–193; Chemistry and function of pectins, ed. by M. L. Fishman, J. J. Jen, Wash., 1986.
А. И. Усов.

ПЕЛАРГО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (нонановая к-та) $CH_3(CH_2)_7COOH$, мол. м. 158.23; т. пл. 15 °С, т. заст. 12,25 °С, т. кип. 254 °С, 111–112 °С/2.2 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9055; n_D^{20} 1,43220; η 8,08 мПа·с (20 °С); γ 26,5 мН/м (20 °С); pK_a 4,96 (25 °С). Хорошо раств. в орг. р-рителях, р-римость в 100 г воды: 0,0212 г (30 °С), 0,0299 г (60 °С), умеренно летуча с водяным паром.

П. к. обладает хим. св-вами *карбоновых кислот*.

В природе П. к. содержится в виде эфиров (св-ва нек-рых эфиров приведены в табл.) в летучем масле герани, в сивушном масле кормовой свеклы и картофеля, в японском воске, в небольших кол-вах – в сильно прогоркл ых жирах (как продукт окисления олеиновой к-ты), в нефти.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТЫ $CH_3(CH_2)_7COOR$

R	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3	–	213,8/760 75–76/2	0,8748	1,4216
C_2H_5	–36,7	227/760 75,5/3,5	0,8657	1,4220
C_3H_7	–36	120–122/20	0.8641	1,4236*
C_4H_9	–38	122–124/20	0.8720	1,4262*
C_5H_{11}	–27	130/20	0,8506*	1,4318*

* При 25 °С.

Получают П. к. озонолизом олеиновой к-ты с послед. окислением продукта р-ции воздухом или O_2, а также выделяют ректификацией из фракций C_5–C_9, C_7–C_9 и C_9–C_{10} синтетич. жирных к-т.

Идентифицируют П. к. через производные по карбоксильной группе: гидразид, т. пл. 93,5–94 °С; 4-фенилфенациловый эфир, т. пл. 70,8–71,3 °С; соль с пиперазином, т. пл. 95,1–96,2 °С.

Применяют П. к. в произ-ве полиэфирных алкидных смол, красителей, стабилизаторов; замещенные П. к. используют в качестве биостимуляторов, эфиры – в качестве душистых в-в, напр. этиловый эфир. П. к. имеет запах розы.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y., 1978, p. 814–35.
Р. Я. Попова.

L-ПЕНИЦИЛЛАМИ́Н [(+)-2-амино-3-меркапто-3-метилмасляная к-та, купренил, 3,3-диметилцистеин] $HSC(CH_3)_2$—$CH(NH_2)COOH$, мол. м. 148.2; бесцв. кристаллы с характерным запахом; т. пл. 190–194 °С; раств. в воде и этаноле, плохо – в хлороформе, практически не раств. в диэтиловом эфире; $[\alpha]_D^{22}$ +63° (0.5%-ный р-р в 1 н. NaOH). Гигроскопичен. П. – конечный продукт гидролитич. распада всех пенициллинов. Его получают из 3,3-диметил-2-ациламиноакриловых к-т или соответствующих азлактонов. С ионами металлов, гл. обр. Cu(II), Hg(II), Pb(II), Zn(II), Fe(II,III) и Ca(II), П. легко образует комплексные соед., к-рые выводятся из организма почками. П. применяют при отравлениях названными металлами, а также при заболеваниях, сопровождающихся нарушением обмена меди и др. металлов в организме, при лечении ревматич. заболеваний.

Г. Я. Шварц.

ПЕНИЦИЛЛИ́НЫ, см. β-*Лактамные антибиотики*.

ПЕ́ННАЯ СЕПАРА́ЦИЯ (пенное разделение), метод поверхностного разделения жидких гомог. систем или коллоидных р-ров на обогащенные фракции или чистые компоненты путем непрерывного удаления из разделяемой системы искусственно созданной пены, состав к-рой отличается от состава объемной фазы. Для создания пены через разделяемую систему непрерывно пропускают пузырьки инертного газа, чаще всего – воздуха или азота. Эффект разделения достигается в результате неодинаковой способности молекул компонентов системы к адсорбции на границе раздела жидкость – газ, вследствие чего составы объемной фазы и поверхностных слоев различаются. В поверхностных слоях сосредоточиваются компоненты, обеспечивающие наим. своб. энергию системы и, следовательно, наиб. понижение поверхностного натяжения.

По технол. признаку П. с. делят на флотацию ионов и молекул и флотацию дисперсий (см. *Флотация*). Принципиальное различие между ними состоит в том, что при флотации ионов и молекул имеются две фазы: р-р и пузырьки газа, а при флотации дисперсий – три: пузырьки газа, мелкие твердые частицы и жидкий р-р. Возможна также классификация П. с. по выделяемым объектам: выделение ионов электролитов (напр., выделение с применением ПАВ неорг. ионов из очень разб. р-ров с целью извлечения металлов или очистки воды от хим. и радиоактивных загрязнений); выделение ПАВ (напр., при разделении очень близких по строению ПАВ, таких, как додецилсульфат и додецилбензолсульфонат Na, при очистке от ПАВ пром. и бытовых стоков); выделение орг. в-в с низкой мол. массой (напр., с целью очистки воды); выделение орг. в-в с большой мол. массой (напр., разделение р-ров белков); микрофлотация коллоидных частиц и микроорганизмов (напр., с целью очистки стоков от вредных в-в).

Поскольку при П. с. от исходной системы отделяют ее часть, образующую жидкую прослойку пены, на П. с. влияют обычные характеристики *пены*: кратность пены l, уд. поверхность пены a, средний размер ячеек пены d. Их определяют из след. выражений:

$$l = V_п/V_ж; \quad a = A/V_ж = fl/d,$$

где $V_п$, $V_ж$ – соотв. объемы пены и ее жидкой фракции, A – площадь пов-сти всех ячеек пены, f – фактор формы ячеек пены. С этими величинами связаны осн. характеристики эффективности процесса П. с. – коэф. распределения, фактор очистки и степень извлечения.

Коэф. распределения (или отношение обогащения) равен отношению $C_i^п/C_i$, где $C_i^п$ и C_i – соотв. молярная концентрация i-го растворенного в-ва в пене и в р-ре. Эта величина связана с d и l след. ур-нием:

$$C_i^п/C_i = 1 + fl\Gamma_{i(п)}/dC_i,$$

где $\Gamma_{i(п)}$ – относит. адсорбция Гиббса i-го компонента (избыток числа молей i-го компонента на единицу пов-сти раздела), компонент п – р-ритель. $\Gamma_{i(п)}$ можно рассчитать по ур-нию адсорбции Гиббса, используя данные о концентрац. зависимости коэф. поверхностного натяжения γ и коэф. активности (термодинамической) в р-ре.

Фактором очистки наз. величину C_{i0}/C_i – отношение начальной (C_{i0}) и конечной (C_i) концентраций i-го растворенного в-ва в р-ре. Фактор очистки связан с величинами a и $\Gamma_{i(п)}$ соотношением:

$$\frac{C_{i0}}{C_i} = 1 + \frac{\Gamma_{i(п)}a}{C_i}\ln\frac{V_0}{V},$$

где V_0, V – соотв. начальный и конечный объемы р-ра. Под степенью извлечения (в %) понимают отношение

$$\alpha = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \cdot 100.$$

На результат П. с. влияют: 1) факторы, определяющие равновесное распределение компонентов между р-ром и поверхностным слоем, – поверхностная активность компонента, т-ра, концентрация р-ра, концентрац. зависимость коэф. активности; 2) факторы, влияющие на скорость распределения компонентов между р-ром и поверхностным слоем в стационарных условиях, – размеры пузырьков, распределение их по размерам в р-ре, газосодержание р-ра, высота столба р-ра и пены, величина возврата части продукта, полученного разрушением пены.

Поверхностную активность i-го компонента в р-ре характеризуют производной от поверхностного натяжения по молярной доле x_i этого компонента – $\partial\gamma/\partial x_i$. Чем она выше, тем больше различие в составах поверхностного слоя и р-ра. Т. к. при выделении ионогенных или амфолитных ПАВ на их поверхностную активность влияет pH, то результат П. с. может зависеть от pH. Однако возможен и др. механизм действия pH на П. с.

Повышение т-ры в отсутствие хим. р-ций обычно снижает эффективность П. с., т. к. способствует равномерному распределению в-ва в пространстве, снижает поверхностную вязкость и устойчивость пены.

Существует верхний и (часто) нижний пределы концентраций выделяемого посредством П. с. в-ва. Верх. предел обусловлен возможностью создания развитой пов-сти раздела фаз газ–жидкость, а в случае выделения ПАВ с помощью адсорбции на этой пов-сти – процессом мицеллообразования. Положение ниж. концентрац. границы применимости П. с. определяется поверхностной активностью в-в в области малых концентраций и устойчивостью пены, к-рая при уменьшении концентрации ПАВ снижается.

Дисперсность газовой фазы влияет на П. с., т. к. от нее зависит время контакта пузырьков с р-ром и уд. пов-сть контакта фаз. Для П. с. благоприятно уменьшение размеров пузырьков. С ростом величины отношения расходов газа G и р-ра L (а следовательно, и газосодержания) фактор очистки C_{i0}/C_i растет сначала быстро, при больших G/L рост C_{i0}/C_i сильно замедляется. Рост высоты и диаметра столба пены увеличивает время дренажа пены (истечение жидкости из жидкостных прослоек в пене под действием внеш. силовых полей) и приводит к возрастанию концентрации продукта, содержащегося в пене. Применение возврата в аппарат для П. с. части пенного продукта улучшает разделение и позволяет при расчете таких аппаратов использовать методы расчета ректификац. колонн.

Пенные аппараты. Установки для П. с. состоят из одной или нескольких (в случае многоступенчатых установок) однотипных ячеек для разделения смеси. Принципиальная схема ячейки для П. с. обычно включает узлы, показанные на рис. 1. Осн. узел ячейки – разделит. аппарат 1, в к-ром контактируют потоки газа и жидкой смеси. В резервуаре 2 находится исходная смесь, в резервуаре 3 – р-р реактивов, используемых при разделении (они обеспечивают переход выделяемых в-в в поверхностный слой и удержание остальных в-в в р-ре, а также образование устойчивой пены). Узел 4 – источник газа. В пределах этого узла газ проходит очистку и насыщение парами обрабатываемого р-ра. В узле 5 происходит обработка пены – ее дренаж и разрушение с целью получения концентрата выделяемого в-ва. Часто узел 5 объединен с аппаратом 1. Оставшаяся после обработки часть смеси в виде потока e поступает в сборник 6 или в след. ступень очистки.

Исходная смесь может вводиться в аппарат 1 либо непосредственно, либо после смешения с потоком к.-л. реактива (поток $в'$). Последний вариант применяют в случае, когда при разделении используют медленные хим. р-ции. Потоков $в$ м. б. несколько: р-ры пенообразователя, комплексообразователя, к-ты, щелочи или осадителя. Поток образующейся пены $г$ и поток $д$, возникающий в результате естеств. дренажа или принудит. разрушения пены, могут протекать вне или внутри аппарата 1.

Для пром. практики обычно применяют установки непрерывного действия. Установки м. б. без возврата и с возвратом части пенного продукта (в виде потока $д$, рис. 1). Применение возврата позволяет повысить концентрацию отбираемого пенного продукта. Одноступенчатые установки для П. с. (процесс проводят в одну стадию) состоят из одной элементарной ячейки типа, показанного на рис. 1. Многоступенчатые установки (для многостадийных процессов) состоят из неск. элементарных ячеек. В них многократной обработке подвергают либо пенный продукт первой ячейки, либо выходящий из нее р-р в зависимости от того, что хотят получить – концентрат ценной примеси или очищенный от

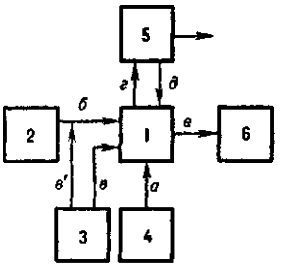


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для пенной сепарации: 1 – разделит. аппарат; 2 – резервуар для исходной смеси; 3 – резервуар для р-ра реактивов; 4 – источник газа; 5 – устройство для отставивания и разрушения пены; 6 – сборник для обработанной смеси. Потоки: $а$ – газ; $б$ – исходная смесь; $в$, $в'$ – р-ры реактивов; $г$ – пена; $д$ – возврат; $е$ – обработанная смесь; эс – пенный продукт.

примеси р-р. Возможно и сочетание в одной установке обоих процессов.

В установках для П. с. применяют след. методы создания газовой дисперсии: барботажный – путем барботажа газа через пористые пластинки, системы капилляров или отдельные капилляры; механический – образование пузырьков достигается мех. воздействием на жидкость (напр., в результате ее интенсивного перемешивания); компрессионный – путем пересыщения жидкости газом под давлением с послед. дегазацией; электрохимический – образование газовой дисперсии происходит в результате электролиза р-ра.

В лаб. условиях чаще всего используют барботажный метод, в промышленных – обычно остальные. Мех. метод прост технически, но не обеспечивает хорошей очистки вследствие низкой диспергируемости. Пересыщение жидкости газом под давлением эффективно при выделении коллоидных и грубодисперсных частиц, на пов-сти к-рых выделяются пузырьки газа из пересыщ. р-ра. Достоинства электролитич. установок – их простота, возможность управлять размером пузырьков, изменяя потенциал на электроде, возможность получать системы с высокой дисперсностью газовых пузырьков. Осн. недостаток этих установок – загрязнение обрабатываемых р-ров гидроксидами металлов, образующимися при растворении электродов.

При необходимости регулируемого возврата пенного продукта в аппарат (напр., при выделении радиоактивных или ценных элементов из разб. р-ров) используют колонные аппараты (рис. 2). Если же цель процесса – очистка стока, то регулируемый возврат не требуется и используют аппараты типа ванны (рис. 3).

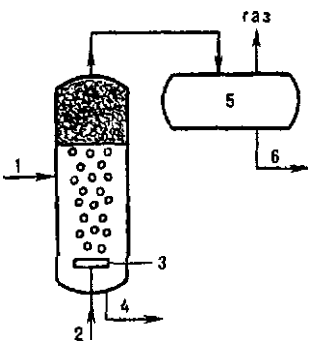


Рис. 2. Пром. установка для пенной сепарации с разделит. аппаратом колонного типа: 1 – ввод исходной смеси; 2 – ввод газа; 3 – барботер; 4 – вывод обработанной жидкости; 5 – отстойник пены; 6 – вывод пенной жидкости.

В колонне исходную смесь вводят противотоком по отношению к газу либо в жидкость, либо в пену. Из разрушителя пены пенный продукт удаляется полностью или частично. В последнем случае часть продукта возвращают в колонну. При работе с ванной исходная смесь вводится через патрубок 1, а выходит из патрубка 4. Газ поступает в ванну через барботеры 3. Образующаяся пена удаляется (газом или скребками) в сборник пены, а затем в отстойник 5. Разрушение стойкой пены производят периодическим впрыскиванием пеногасителя. Для снижения турбулентности и увеличения времени контакта газа с жидкостью вдоль потока пузырьков и поперек потока жидкости устанавливают вертикальные пластины.

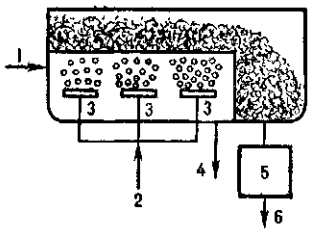


Рис. 3. Установка для пенной сепарации с разделит. аппаратом типа ванны: 1 – ввод исходной смеси; 2 – ввод газа; 3 барботеры; 4 – вывод обработанной жидкости; 5 отстойник пены; 6 вывод пёной жидкости.

В пневмомех. флотац. машине (рис. 4) диспергирование газа в камере осуществляют путем вращения ротора с конич. аэратором. В компрессионной устаиовке для П. с.

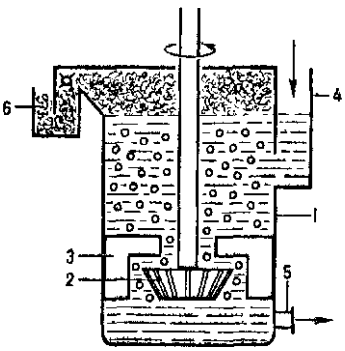


Рис. 4. Схема пневмомех. флотационной машины: 1 – камера, 2 – конический аэратор, 3 статор; 4 – загрузочный желоб; 5 – патрубок для вывода очищенной жидкости; 6 – пенный желоб.

(рис. 5) исходный р-р из емкости 1 подается на очистку насосом 2 в камеры 4 многокамерного аппарата для П. с. В камере насыщения 7 происходит насыщение очищенного р-ра рабочим газом, к-рый начинает вследствие снижения давления самопроизвольно десорбироваться после поступления р-ра через аэраторы 5 в камеры аппарата 4.

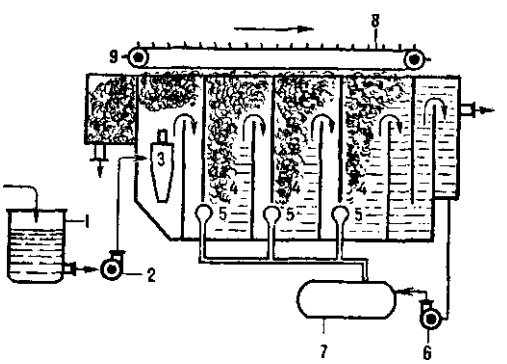


Рис. 5. Схема многокамерной компрессионной установки для пенной сепарации: 1 емкость исходного р-ра; 2, 6 – насосы; 3 гидроциклон; 4 – флотац. камеры, 5 – аэраторы, 7 – камера насыщения, 8 – эжекционный, 9 – желоб для шлаковых продуктов.

Лаб. устаповки (чаще периодич. действия) для П. с. состоят из таких типовых узлов, как разделит. аппарат, узел подачи газа в аппарат, сборник и разрушитель пены.

Лит.: Русанов А. И., Левичев С. А., Жаров В. Т., Поверхностное разделение веществ. Теория и методы, Л., 1981 *И. В. Чепура.*

ПЕНОПЛАСТЫ (вспененные или ячеистые пластмассы, газонаполненные полимеры), композиц. материалы с каркасом (матрицей) из полимерных пленок, образующих стенки и ребра ячеек (пор), заполненных газом (преим. воздухом). Последние могут иметь сферич., эллиптич., полиэдрич. или др. форму. По физ. структуре П. аналогичны древесине, искусств. и натуральной коже, туфам, пористым керамич. и т. п. материалам. Объемное соотношение газовой и полимерной фаз в П. составляет обычно от 30 : 1 до 1 : 10.

Вспененные пластмассы, содержащие преим. автономные (закрытые) ячейки, наз. собственно П. (замкнутоячеистые П.), в отличие от поропластов – материалов, в к-рых преобладают сообщающиеся (открытые) ячейки или тупиковые капилляры-поры (открытопористые П.). Типичные представители замкнутоячеистых П.– пластики с полым сферич. наполнителем, т. наз. синтактные (синтактичные) П., или сферопласты. Полностью открытопористую структуру имеют сетчатые (ретикулированные) П., в к-рых дополнит. вскрытие ячеек достигается в результате разрушения их стенок выщелачиванием, направленным взрывом и др. спец. приемами.

П. с модулем упругости выше 1000 МПа относят к эластичным, ниже 100 МПа – к жестким (полужесткие П. занимают промежут. положение). В особую категорию выделяют *пенопласты интегральные*.

П. получены из большинства известных полимеров. Основу пром. ассортимента П. составляют *пенополиуретаны, пенополистиролы, пенополивинилхлориды, пенополиолефины, пенофенопласты, карбамидо-формальдегидные пенопласты*. Освоены также в пром. масштабе П. на основе полиамидов, полиимидов, поликарбонатов, модифицир. полифениленоксида, поливинилформаля, эфиров целлюлозы, эпоксидных и ненасыщ. полиэфирных смол, полиизоцианатов, поликарбодиимидов, а также СК (см. *Пористая резина*).

В исходный олигомер или полимер вводят обычно неск. добавок, способствующих получению П. заданного качества. Это могут быть жидкий, твердый и (или) газообразный *порообразователь* (вспенивающий агент), ПАВ, катализатор, ускоритель или ингибитор протекающих хим. р-ций, сшивающий агент, антиоксидант, светостабилизатор, антистатик, наполнитель (усиливающий, токопроводящий или др.), пластификатор, разбавитель, краситель или пигмент, мономерный или полимерный модификатор и др. Создаются комбинированные П. из смесей полимеров, в т. ч. с керамич. порошком, цементом, р-римым стеклом, измельченными отходами древесины.

Добавки вводят чаще всего в готовый полимер (олигомер), реже – на стадии его синтеза.

Получение. Независимо от типа и агрегатного состояния исходного олигомера или полимера в процессе произ-ва любого П. выделяют 3 осн. стадии: 1) смешение (в один или неск. приемов) составных компонентов (компаундирование); 2) газонаполнение с вспениванием или без него (ключевая стадия, определяющая принципиальную технол. схему процесса); 3) фиксация (стабилизация) полученной микро-и макроструктуры П. Формованне П. и изделий из них производят преим. в ходе вспенивания, реже – после завершения этой стадии. Возможности техн. реализации упомянутых стадий обширны даже для однотипных полимеров, что обусловило многообразие вариантов технологии и аппаратурного оформления действующих произ-в П.– периодич. или непрерывных, часто оснащенных автоматич. управлением.

Вспеинвают (с увеличением объема в 2–300 раз) р-ры, дисперсии, эмульсии, расплавы олигомеров и (или) линейных и сшитых полимеров, а также термопласты в размягченном состоянии. Процесс ведут в открытой («свободное» вспенивание) или в замкнутой («стесненное» вспенивание) формующей полости. В результате газового пересыщения в системе зарождаются «первичные» пузырьки газа, к-рые увеличиваются в объеме и статистически распределяются в полимерной матрице, находящейся в вязкотекучем состоянии и способной к упругопластич. деформациям.

Фиксация образовавшейся ячеистой структуры достигается быстрым охлаждением (преим. термопластов) и (или) хим. или физ. сшиванием полимера.

Вспенивание осуществляют твердыми (т. наз. порофорами) или жидкими порообразователями (газообразователями), напр. *хладонами*, пентаном, CH_2Cl_2 и т. п. При повышении т-ры в результате внеш. подогрева или протекания во вспениваемой системе экзотермич. р-ций порообразователи начинают интенсивно испаряться. Этот же эффект достигается и при уменьшении давления в системе. Подобные легкокипящие порообразователи часто вводят уже на стадии синтеза термопластичных полимеров с целью получения

полимерных частиц, способных увеличиваться в объеме при т-ре, превышающей т-ру размягчения полимера.

Полимеры вспенивают и непосредственно газами. При этом р-р или расплав полимера насыщают под давлением N_2, CO_2, реже др. газом, к-рый при резком понижении давления высвобождается вследствие уменьшения р-римости и вспенивает систему. В присут. подходящего ПАВ возможен непосредственный «захват» воздуха или др. газа жидкой фазой при интенсивном ее мех. перемешивании и (или) пневматич. продавливании через набор сит-сеток. Полученную пластичную пену фиксируют (отверждают) до начала ее разрушения (коалесценции).

Универсален способ вспенивания газами, образующимися при термич., каталитич. или др. разложении твердых порообразователей, а также при хим. р-ции их с к.-л. ингредиентом вспениваемой композиции. Так, толуилендиизоцианат и др. орг. изоцианаты, реагируя с водой, выделяют CO_2; порошки Al, Zn, Fe при взаимод. с сильными к-тами выделяют H_2, и т. п.

Осн. требование при выборе порообразователя – обеспечение оптим. синхронизации между скоростями вспенивания и стабилизации (фиксации) образующейся ячеистой структуры П. При чрезмерно быстром вспенивании П. дают усадку, а преждеврем. потеря текучести чревата неполным заполнением формы пенистой массой и возникновением в готовом П. внутр. напряжений, проявляющихся в растрескивании П. В обоих случаях неизбежны дефекты ячеистой структуры: каверны, неправильной формы раковины, «рваные» поры, разноплотность по объему. Указанные порообразователи берут обычно в кол-ве 0,5–10% от массы полимера. При выборе порообразователей необходимо учитывать, что т-ра вспенивания термопласта даже при повышении давления не должна превышать его т-ру стеклования более чем на 50 °С.

Меньшее развитие получило газонаполнение без вспенивания, используемое в осн. для получения пенопластов из порошкообразных композиций, содержащих добавки в-в, впоследствии удаляемых из сформированных материалов-заготовок экстрагированием подходящим р-рителем, выплавлением, сублимацией, селективной деструкцией. Этот длительный и трудоемкий метод применяют при получении пористых структур из фторопластов и термостойких полимеров, а также при формовании микропористых разделит. мембран и искусств. кожи. Без вспенивания получают также синтактичные П., вводя в жидкое полимерное связующее (напр., в эпоксидные или полиэфирные смолы, полиуретаны) полые микро- или макросферич. наполнители, а затем отверждая матричный полимер. Твердая фаза в синтактичных П. состоит, помимо полимера, из углерода, стекла, керамики или др. неорг. материалов, из к-рых изготовлены сферич. наполнители.

В целом при формовании П. и изделий из них применяют традиц. методы переработки полимерных материалов (см. *Полимерных материалов переработка*). Специфич. требование к перерабатывающему оборудованию: высокая герметизация для удержания вспенивающего газа, давление к-рого может достигать неск. атмосфер.

П. можно, напр., резать, сверлить обычными деревообрабатывающими инструментами, склеивать клеями, обычно применяемыми для полимеров, соответствующих полимеру матрицы.

Свойства П. во многом определяются типом полимера-основы, относительным содержанием твердой и газовой фаз, параметрами морфологич. структуры (формой, размером, строением и ориентацией ячеек). Эти же факторы влияют на характер деформации и механизм разрушения П. под действием статич. или динамич. нагрузок. С увеличением степени сшивания полимера возрастают $\sigma_{сж}$, модуль упругости, формоустойчивость при повыш. т-рах, но уменьшается относит. удлинение и ухудшаются эластич. св-ва П. Для многих П., полученных «свободным» вспениванием, характерна анизотропия св-в; так, $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{раст}$ могут быть на 20–40% больше вдоль направления течения композиции при вспенивании, чем в перпендикулярном к нему направлении.

По уд. мех. прочности и жесткости интегральные П. намного превосходят соответствующие монолитные (невспененные) аналоги, поэтому замена последних на П. может обеспечить экономию до 50% полимера. Прочностные показатели интегральных П. зависят от св-в и толщины поверхностной корки; на ударопрочность заметно влияют жесткость сердцевины и размер ее ячеек.

По теплоизоляц. св-вам П. превосходят традиц. теплоизолирующие материалы. Миним. коэф. теплопроводности [менее 0,02 Вт/(м·К)] имеют П. с кажущейся плотн. 0,035 ± ± 0,015 г/см^3 и замкнутыми ячейками, заполненными хладоном. При криогенных т-рах возрастает роль морфологич. факторов.

Способность П. поглощать вибрацию и звук, сорбировать водные пары и жидкости возрастает с увеличением уд. доли открытых ячеек. Гигроскопичность и водопоглощение зависят также от степени гидрофильности полимера. По сравнению с пенопластами замкнутоячеистые П. имеют более высокие диэлектрич. св-ва и меньшую газо- и паропроницаемость. Горючесть, био-, свето-, тепло- и хим. стойкость определяются гл. обр. типом полимера, однако эти показатели у П. из-за более развитой уд. пов-сти несколько ниже, чем у соответствующих им монолитных полимеров.

Применение. Жесткие П.– эффективные теплоизоляц. материалы для несущих и навесных строит. панелей, бытовых и пром. холодильников, трубопроводов, хим. оборудования, пассажирских и изотермич. вагонов. В этом же качестве П. применяют для предохранения мостов от обледенения, защиты с.-х. культур от заморозков, аккумулирования тепла в гелиотехн. установках. Эластичные П.– эффективные вибродемпфирующие материалы для сидений автомобилей и мягкой мебели, постельных принадлежностей, амортизирующих прокладок.

Открытопористые П. применяют в произ-ве фильтров, в качестве ср-ва для поглощения и удержания жидкостей (напр., нефтепродуктов), как гигиенич. и спец. губки, для изготовления утепленной одежды и мягких игрушек.

Напыляемые П. надежно герметизируют щели, стыки конструкций, пустоты.

Исходные смеси для получения П.– вспенивающееся при применении связующее для электронных модулей и блоков (попутно решается проблема электроизоляции), ср-во для укрепления песчаных почв, горных выработок.

Благодаря технологичности и легкости П.– перспективные материалы для упаковки хрупких изделий и прецизионных приборов, замороженных и скоропортящихся продуктов.

В развитых странах на изготовление П. расходуется 5–10% от общего выпуска крупнотоннажных полимеров. Мировое произ-во П. ок. 6,5 млн. т/год (1980), из них ок. $^1/_3$ приходится на долю США.

Первый П. (на основе эбонита) получен в 1922 в Великобритании.

Лит. Тараканов О. Г., Мурашов Ю. С., Пенопласты, М., 1975; Берлин А. А., Шутов Ф. А., Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров, М., 1978, их же, Упрочненные газонаполненные пластмассы, М., 1980, их же, Химия и технология газонаполненных высокополимеров, М., 1980; Вспененные пластические массы. Каталог, Черкассы, 1982; Тараканов О. Г., Шамов И. В., Альперн В. Д., Наполненные пенопласты, М., 1989.

Ю. С. Мурашов

ПЕНОПЛА́СТЫ ИНТЕГРА́ЛЬНЫЕ (структурные и поверхностно-уплотненные пенопласты, подвспененные и частично вспененные пластмассы), газонаполненные полимерные материалы и изделия анизотропной структуры, состоящие из легкой пористой (ячеистой) сердцевины (собственно пенопласта), постепенно переходящей в монолитную поверхностную корку. Различают однокомпонентные П. и. (сердцевина и корка выполнены из полимера одного типа) и многокомпонентные (сердцевина и корка выполнены из двух или трех разных полимеров).

В структуре П. и. объединены («интегрированы» – отсюда и назв.) особенности строения и св-в вспененных (*пенопластов*) и невспененных полимерных материалов. От обычных изотропных пенопластов их отличает неравномерность распределения плотности по сечению, от клесных «сэндвич-

конструкций» – наличие зоны промежут. плотности, в к-рой плотность постепенно возрастает от сердцевины к корке. П. и. обладают высокой прочностью, поскольку ведут себя как единые трехслойные конструкции, причем поверхностная корка придает изделиям стойкость к мех. нагрузкам (изгибающим, ударным и др.), а пористая сердцевина – легкость. Регулированием толщины и плотности сердцевины, корки и промежут. зоны посредством изменения технол. параметров и кол-ва *порообразователя* можно широко варьировать физ.-мех. св-ва изделий из П. и.

По уд. прочности и жесткости при изгибе (в расчете на единицу массы) П. и. превосходят мн. монолитные пластмассы, ряд металлов и древесину. Так, отношение модуля упругости при изгибе к плотности для сосны, красного дуба, клееной фанеры и интегрального АБС-пластика составляет соотв. 0,307, 0,408, 0,515 и 1. При одинаковой усредненной плотности П. и. значительно превосходят по прочностным показателям обычные пенопласты. Напр., при плотн. 0,430 г/см^3 для интегрального и обычного пенополиуретанов характерны соотв.: $\sigma_{изг}$ 15 и 10 МПа, модуль упругости при изгибе 440 и 310 МПа, $\sigma_{раст}$ 9 и 6 МПа. Благодаря пористой структуре сердцевины внутр. напряжения в П. и. значительно меньше, чем в монолитных материалах. По этой причине из П. и. можно изготовлять большие изделия, обладающие высокой стабильностью размеров.

Изделия из П. и. (в т. ч. сложной формы) изготовляют за один цикл всеми существующими методами переработки пенопластов – литьем под давлением, экструзией, реакц. формованием (РИМ-процесс), ротац. формованием и др. (см. также *Полимерных материалов переработка*). Наиб. общий принцип получения П. и. – быстрое охлаждение стенок литьевой формы, содержащей вспененный расплав полимера, для полного подавления пенообразования в поверхностном слое и частичного в прилегающей к нему (промежуточной) зоне. Для произ-ва П. и. применяют все выпускаемые в пром-сти полимеры, но преим. термопласты (70% от объема всех П. и.).

П. и. легко подвергаются мех. обработке, склеиванию и сварке; мн. типы пром. изделий из П. и. подвергают поверхностному окрашиванию, шлифовке, текстурированию.

Осн. назначение П. и. – замена деревянных изделий и конструкций в мебельной пром-сти, радиоэлектронике и компьютерной технике (корпуса приемников и ЭВМ), декоративные и облицовочные панели и т. д. (по этой причине, а также благодаря структурному сходству с древесиной П. и. часто наз. искусственной древесиной). П. и. широко используют также в автомобилестроении (бамперы, крылья, кузова), стр-ве (канализационные трубы, двери, плинтуса, сантехника), электротехнике, приборостроении и др. В развитых странах на долю П. и. приходится до 10% от общего объема произ-ва пенопластов.

Лит.: Семерджиев С. Г., Термопластичные конструкционные пенопласты, Л., 1979; Берлин А. А., Шутов Ф. А., Упрочненные газонаполненные пластмассы, М., 1980; Shutov F. A., Integral structural polymer foams, Heidelberg – N. Y. – Tokyo, 1985. *Ф. А. Шутов.*

ПЕНОПОЛИВИНИЛХЛОРИ́ДЫ, *пенопласты*, получаемые из поливинилхлорида и его смесей с др. полимерами, хлорир. поливинилхлорида, а также из привитых и блоксополимеров винилхлорида, напр., с винилацетатом, винилиденхлоридом, алкилакрилатами или алкилметакрилатами, аллилбутилфталатом. М. б. эластичными, жесткими или полужесткими (жесткость определяется кол-вом пластификатора), с открытыми или закрытыми ячейками.

Вспениванию подвергают преим. пластизоли эмульсионного *поливинилхлорида* (константа Фикентчера 50–70) в трикрезилфосфате, дибутил- или диоктилфталате либо др. пластификаторе. Реологич. св-ва ПВХ регулируют добавлением разбавителей (реже – загустителей), напр. олигоэфирных и олигоэфирэпоксидных, способных при вспенивании сополимеризоваться с ПВХ. Порообразователями служат хладоны и др. низкокипящие алкилгалогениды, газы (воздух, CO_2, N_2, H_2) и порофоры (напр., азодикарбонамид, мочевина и ее производные, N, N′-динитрозопентаметилентетрамин, 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрил, карбонаты и гидрокарбонаты Na или NH_4). Поскольку ПВХ легко деструктируется при нагр., орг. порофоры используют обычно в комбинации с минеральными, а также с ускорителями их разложения, напр. бензоатами, стеаратами или оксидами Ba, Ca, Cd, Pb, Zn (они же выполняют ф-ции зародышеобразователей и термостабилизаторов). Для улучшения ячеистой структуры и физ.-мех. св-в П. во вспениваемую композицию м. б. добавлены эпоксидир. растит. масла или жирные к-ты, ПАВ, красители, ингибиторы дегидрохлорирования ПВХ и др. добавки.

Получение. Эластичные и жесткие П. изготовляют преим. экструзией, каландрованием, прессованием или литьем под давлением из пластизольных (реже – порошкообразных) композиций, к-рые готовят смешением исходных компонентов (см. *Пластизоли*) в лопастных мешалках, на каландрах или в шаровых мельницах.

Открытопористые эластичные П. производят: диспергированием воздуха в низковязкий пластизоль, содержащий ПАВ, и фиксацией образовавшейся пены при 80–160 °С; насыщением пастообразного ПВХ CO_2 под давлением 0,5–1,0 МПа в автоклаве или роторно-пленочном смесителе при 15–25 °С с послед. помещением массы на транспортерную ленту или др. подложку, где происходит ее вспенивание вследствие десорбции CO_2 (т-ра фиксации пены 160–170 °С). При замене CO_2 хладонами благодаря их лучшей р-римости в пластизолях облегчается контроль структуры П. и кажущейся плотности формуемых изделий (листы, блоки, плиты). Аналогичные изделия, а также пленки, трубы, жгуты изготовляют (в т. ч. и из замкнутоячеистого жесткого П.) экструзией (степень сжатия 1–3, скорость перемешивания 60–110 об/мин) с введением хладона в зону декомпрессии цилиндра экструдера.

В двустадийных процессах композицию, содержащую порофор, экструдируют при т-ре ниже т-ры разложения последнего, после чего полученный продукт вспенивают путем дальнейшего нагревания в форме при атм. давлении или в автоклаве под давлением 3–10 МПа, постепенно снижаемом до атмосферного.

«Прессовой» технологией получают преим. замкнутоячеистые эластичные и полужесткие П.: вначале из композиций под давлением до 15 МПа и т-ре не выше 170 °С прессуют подвспененные заготовки, к-рые подвергают затем дополнит. вспениванию при 80–115 °С в прессформе.

П. можно сваривать (обычно токами высокой частоты), дублировать декоративными пленками, тканями и искусств. и натуральной кожами, обрабатывать штамповкой, столярным и слесарным инструментами. Отходы П. легко поддаются вторичной переработке.

Свойства. Кажущаяся плотн. П. составляет преим. 0,05–0,2 г/см^3, размер ячеек от 40 мкм до неск. мм. Формоустойчивость и мех. св-ва П. снижаются, когда во вспениваемом ПВХ содержатся низкомол. фракции. С увеличением кол-ва пластификатора (имеет значение его тип и летучесть) повышаются $\sigma_{раст}$ и относит. удлинение, но снижается модуль упругости П. Для эластичных П. характерна линейная зависимость $\sigma_{сж}$ от нагрузки. У жестких П. модули упругости при сжатии и растяжении близки, а $\sigma_{сж}$ обычно превышает $\sigma_{раст}$ в 1,5–2 раза.

Диапазон рабочих т-р жестких П. лежит в области от −60 до 70 °С (при спивании ПВХ от −200 до 120 °С), эластичных – от −20 до 60 °С. С повышением т-ры от −180 до 50 °С теплопроводность замкнутоячеистых жестких П. с кажущейся плотн. 0,04–0,06 г/см^3 возрастает от 0,015 до 0,035 Вт/(м·К). П. – самозатухающий материал; П. на основе хлорир. ПВХ имеет повыш. огнестойкость.

П. устойчивы в жидких топливах, маслах и орг. р-рителях, за исключением ароматич. углеводородов и нек-рых сложных эфиров.

Применение. Эластичные П. – обивочные, настилочные и вибродемпфирующие материалы (утепленный линолеум, подкладка под ковры, детали обуви и т. п.), ср-ва повышения плавучести (напр., спасательные принадлежности). Жесткие замкнутоячеистые П. – теплоизоляц. материалы, открытопо-

ристые – синтетич. бумага, звукоизоляц. материал, эффективно поглощающий звуки частотой 100–1800 Гц, заменитель пробки.

По объему пром. произ-ва разл. пенопластов в развитых странах П. уступает лишь *пенополиуретанам* и *пенополистиролу* (в СССР также пенофенопластам).

Эластичный П. получен впервые в 1942 (Великобритания), жесткий (интегральный) – в 1975 (США).

Лит. см. при ст. *Пенопласты.* *Ю. С. Мурашов.*

ПЕНОПОЛИОЛЕФИНЫ, *пенопласты*, получаемые из полиэтилена, хлорир. полиэтилена, полипропилена, сополимеров α-олефинов, напр., с винилацетатом, малеиновым ангидридом, акрилатами. М. б. жесткими, полужесткими и эластичными, с закрытыми и открытыми ячейками.

Свыше половины пром. П. имеют матрицу из химически или радиационно сшитого полиолефина. Хим. сшивание осуществляют обычно орг. пероксидами и гидропероксидами, силанольными сод. (в комбинации с водой), олигоэфиракрилатами, азидами арилсульфокислот, *м*-фенилен-*бис*-малеинимидом, *трис*-(акрилоилгидроксиэтил)фосфатом. Порообразователями служат газы (CO_2, N_2 и др.), чаще – хладоны, способствующие также ускоренному охлаждению П. Твердые орг. порофоры (напр., азодикарбонамид) применяют преим. в форме композиций или гранулир. смесей с термопластом («концентратов»), иногда в сочетании с ZnO, CdO, стеаратом Pb или др. активаторами разложения порофора. Техиол. св-ва вспениваемой композиции и качество получаемого из нее П. регулируют добавлением диспергатора (полиэтиленоксид, минер. масло, диоктил- или дибутилфталат), зародышеобразователя (парафины, $CaCO_3$, жидкий полиизобутилен, TiO_2, алюминиевая пудра), термостабилизатора, антипирена, красителя (пигмента), наполнителя [напр., силикагель, $Al(OH)_3$, слюда, стекловолокно].

Получение. Листы, пленки, волокна (жгуты), кабельную изоляцию и др. изделия из П. с кажущейся плотн. выше 0,3 г/см^3 формуют из приготовл. смеси на двухчервячных и др. стандартных экструдерах, изделия из более легких П. – на одно-, двухшнековых или каскадного типа экструдерах. Легкие П. получают в 2 стадии: предварит. экструдированием заготовки с послед. вспениванием и фиксацией пены путем сшивания полиолефина в нагреват. камере. Сшивание низкокристаллич. полиолефинов (до содержания нерастворимой в кипящем ксилоле гель-фракции преим. 30–40%) м. б. осуществлено одновременно с вспениванием, но чаще оно предшествует вспениванию. При изготовлении тонких изделий сшивание проводят гл. обр. с помощью радиоактивного излучения. Выделяющийся при радиац. сшивании H_2 иногда используют как дополнит. или осн. порообразователь.

Растущее пром. значение приобретают технологии, при к-рых вначале в автоклаве получают полиолефиновые гранулы (преим. сферические), пропитанные легкокипящим порообразователем. Затем гранулы вспенивают в один или неск. приемов на выходе из автоклава и(или) в форме в результате снижения давления и(или) повышения т-ры (так же, как получают «бисерный» пенополистирол).

Пленки и трубки (прутки) из П. с открытыми порами получают, осаждая из р-ра полиолефина пористую массу вследствие выпаривания р-рителя («сухой» способ) либо добавления в р-р коагулянта. Изделия небольшой толщины из открытопористых П. изготовляют, формуя прессованием заготовку из полиолефина, содержащего до 100% по массе тонкодисперсного наполнителя (напр., NaCl, $NaHCO_3$, крахмал с размером частиц 0,1–800 мкм), впоследствии экстрагируемого, или спекая частицы порошкообразного полиолефина в среде глицерина, вакууме или атмосфере инертного газа. Иногда такие П. модифицируют добавлением в них или в исходную композицию активир. угля, гидрофобизирующего или гидрофильного агента.

Большинство П. легко перерабатывается вакуум-, пневмо- и термоформованием и м. б. приварено к мн. облицовочным материалам. Для дублирования П. с тканями, пленками, пластмассами применяют преим. резиновые клеи.

Свойства. Кажущаяся плотность П. обычно не превышает 0,1 г/см^3. Ползучесть и остаточная деформация П. при сжатии и растяжении зависят от степени кристалличности полимера-основы и уменьшаются с увеличением степени его сшивания. Пенополипропилен подвержен ползучести меньше, чем пенополиэтилен.

Эластичность П., проявляющаяся тем заметнее, чем ниже их кажущаяся плотность, выше у П. на основе аморфных и низкокристаллич. полиолефинов. Высоковспененный пенополиэтилен (кажущаяся плотн. 0,01–0,05 г/см^3) занимает по жесткости промежут. положение между эластичными пенополиуретанами и жестким пенополистиролом. Формоустойчивость, тепло- и хим. стойкость улучшаются с повышением степени сшивания.

Теплопроводность П. на основе сшитых полипропилена и полиэтилена (кажущаяся плотн. ок. 0,035 г/см^3) составляет соотв. 0,03–0,035 и ок. 0,038 Вт/(м·К); у несшитых аналогов она неск. больше. П. из сшитого полиэтилена можно эксплуатировать при т-рах от −100 °С (гибкость утрачивается при −70 °С) до 80 °С (кратковременно – до 100 °С), а пенополипропилен – до 120–150 °С. В пламени П. горят (пенополиэтилен несколько быстрее, чем пенополипропилен).

П. нестойки в конц. к-тах, а при т-рах выше 50 °С – также и в углеводородах. Устойчивость П. к галогеналканам и ароматич. углеводородам, спиртам, кетонам возрастает с увеличением степени кристалличности и при сшивании полимера-основы. П. – гидрофобные материалы, отличающиеся высокой влаго- и водостойкостью.

Применение. П. используют для электроизоляции проводов и кабелей, теплоизоляции емкостей для хранения химикалиев, как вибродемпфирующие прокладки и упаковочный материал, фильтры для тонкой очистки сточных вод, нефтепродуктов, биол. р-ров, масел, в произ-ве электротехн. бумаги, ортопедич. обуви, корсетов и др.

Пром. произ-во П. на основе полиэтилена высокого давления, полипропилена и сшитого полиэтилена освоено впервые соотв. в 1941 (США), 1964 и 1967 (Япония).

Лит. см. при статьях *Пенопласты, Полипропилен, Полиэтилен.*

Ю. С. Мурашов.

ПЕНОПОЛИСТИРО́ЛЫ, жесткие *пенопласты*, получаемые из полистирола, ударопрочного полистирола и разл. сополимеров стирола. Имеют гл. обр. закрытые поры.

Для вспенивания эмульсионного (преим. порошкообразного) полистирола применяют порофоры, напр. азодикарбоамид, сульфонилгидразиды, нитрозосоед., карбонаты и гидрокарбонаты аммония, щелочных и щел.-зем. металлов. Порообразователи, применяемые для вспенивания суспензионного, т. наз. «бисерного» (диаметр гранул 0,2–3 мм), полистирола с мол. м. преим. 35–45 тыс.: изопентан, петролейный эфир, хладоны, др. легкокипящие в-ва, вводимые в кол-ве до 10% обычно на стадии полимеризации стирола. Кроме того, во вспениваемую композицию м. б. добавлены антистатики, красители (нигмеиты), антипирены (напр., 1,2-дибромбензол, тетрабром-*п*-ксилол или хлорпарафины в сочетании с Sb_2O_3).

Получение. Обычно бисерный полистирол сначала подвспенивают при 95–105 °С (преим. водяным паром давлением 0,12–0,18 МПа) до увеличения объема в 10–30 раз, затем сушат, выдерживают на воздухе до достижения в ячейках атм. давления (стадия «вызревания») и дополнительно вспенивают за неск. минут сухим паром (0,07–0,15 МПа) при 100–120 °С в перфорир. форме, где частицы свариваются в единый агломерат. Возможно также конвейерное, периодич. кассетное или автоклавное формование из бисерного полистирола блоков (листов) и профильных изделий.

Аналогичные изделия м. б. получены также экструзией расплава полистирола, насыщенного хладоном (т. кип. от −40 до 20 °С) или смесью хладонов, используя спец. экструдеры или термопластавтоматы (с червячной пластикацией и самозапирающимся соплом). Подобную технологию, а также литье под давлением композиций, содержащих порофоры, применяют наиб. часто для получения частично вспененных П. конструкц. назначения.

Не утратили пром. значения малопроизводит. «прессовые» способы: в формах поршневого типа или на гидравлич. прессах при 160–180 °С под давлением 10–20 МПа формуют монолитную или подвспененную заготовку из эмульсионного полистирола, содержащего порофор, к-рую после экспозиции на воздухе в течение не более 3 сут вспенивают на 3–5 ч, нагревая в перфорир. кассете или форме водяным паром или горячим воздухом при 85–140 °С (иногда под небольшим вакуумом). Пену фиксируют охлаждением до комнатной т-ры.

П. легко режутся горячей проволокой, сверлятся, фрезеруются, дублируются с разл. облицовочными материалами.

Свойства. П., изготовленные из бисерного полистирола, полидисперсны, т. к. имеют ячейки (диаметром 40–150 мкм), чередующиеся с пустотами (полостями), локализованными в межгранульном пространстве. Их кажущаяся плотн. 0,01–0,04 г/см^3. В отличие от экструдированного прессовые П. (кажущаяся плотн. 0,1–0,5 г/см^3) изотропны и содержат 88–96% замкнутых ячеек; они заметно превосходят бисерные аналоги по мех. св-вам (напр., их $\sigma_{раст}$ выше почти в 2 раза) и поглощают за 28 сут 1–5% по объему воды, тогда как водопоглощение др. видов П. может достигать 20%. Паропроницаемость П. из бисерного полистирола не выше 200 г/(м·ч·Па), а аналогов, полученных прессованием,– на порядок ниже.

Миним. теплопроводность [0,02–0,025 Вт/(м·К); возрастает при увлажнении до 0,027–0,036] имеют замкнутоячеистые П. с кажущейся плотн. 0,02–0,04 г/см^3. Увлажнение и периодич. (циклич.) замораживание П. отражается негативно и на их прочностных показателях. П. можно длительно эксплуатировать при т-рах до 70 °С; при этом их $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{раст}$ снижаются на 30–50%. В пламени П. быстро загораются; горение сопровождается каплеобразованием и выделением густого дыма; добавлением в П. антипиренов получают самозатухающие модификации.

П. стойки в морской воде, р-рах щелочей и к-т (за исключением HNO_3), в спиртах, по разрушаются в кетонах, ароматич. и галогенсодержащих углеводородах, эфирах.

Применение. П.– теплоизоляционные (утепление кровли и междуэтажных перекрытий, изоляция трубопроводов и морозильных установок) и конструкц. материалы (тара и упаковка для пищ. продуктов, напр. яиц, пром. изделия – телевизоры и др., газифицируемые, т. е. выплавляемые, модели для литья металлов). Гранулированные П.– макросферич. наполнители для синтактич. и др. пенопластов, а также материал, используемый для структурирования почв.

Прессовый П. получен впервые в 1944 (США), бисерный – в 1952 (там же).

Лит.: Павлов В. А., Пенополистирол, М., 1973; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 564–67. См. также лит. при ст. *Пенопласты.*

Ю. С. Мурашов.

ПЕНОПОЛИУРЕТА́НЫ, *пенопласты*, полимерная матрица к-рых включает уретановые, мочевинные, изоциануратные и др. характерные для *полиуретанов* структуры. Эластичные П. (поролон) – типичные поропласты; наиб. содержание открытых ячеек имеют губки из т. наз. сетчатых (ретикулированных) П. В структуре жестких и полужестких П. преобладают замкнутые ячейки.

Для получения П. применяют в заданных соотношениях компоненты, образующие уретаны,– гидроксилсодержащие простые (реже – сложные) полиэфиры и орг. ди- и(или) полиизоцианаты, в т. ч. блокированные. При изготовлении эластичных П. порообразователем служит обычно вода, к-рая реагирует с группами NCO изоцианата с выделением CO_2 (р-ция ускоряется третичными аминами). Порообразователи жестких П.– гл. обр. CCl_3F, $CHCl_2F$, $CHClF_2$, $CClF_3$ (часть хладонов иногда заменяют на CH_2Cl_2). Для обеспечения надлежащих скоростей вспенивания и отверждения во вспениваемую композицию добавляют аминные и(или) металлоорг. катализаторы, низкомол. спирт и(или) амин (регулятор роста цепи). Ячеистую структуру образующегося П. регулируют с помощью неионогенных (преим. кремнийорг.) ПАВ. Кроме того, во вспениваемую композицию м. б. добавлены антипирены, молотое или рубленое стекловолокно, пигменты или красители (неокрашенные П. бесцветны).

Получение. Исходные компоненты при произ-ве заливочных П. смешивают (со скоростью до 12 000 об/мин) в головках спец. машин низкого (не выше 2 МПа) или высокого (до 20 МПа) давления. Образующиеся заливочные композиции вспениваются в форме или межстенной полости «сэндвич-конструкции» за неск. минут или секунд.

Ок. 50% всех эластичных П. изготовляют в виде «бесконечной» полосы, к-рую на выходе с конвейера режут на блоки (плиты) шириной и толщиной соотв. до 2,5 и 1,5 м, отверждаемые дополнительно в течение неск. часов при 60–100 °С. Изделия др. профиля изготовляют из блоков раскроем, реже – вырубкой. Однако профильные изделия предпочитают получать в одну стадию вспениванием композиций в формах. В отличие от блочных такие П. наз. формованными. С целью увеличения доли сообщающихся ячеек эластичные П. подвергают циклич. сжатию и(или) вакуумированию (этот же эффект достигается при разгерметизации формы в момент достижения пеной определенной степени отверждения). Для придания сетчатой структуры эластичные П. обрабатывают щелочью либо разрывают стенки ячеек с помощью направл. взрыва.

Эластичные гидрофильные П. получают взаимод. воды с «макроизоцианатом», синтезированным с использованием полиолов, содержащих 60–90% первичных групп ОН. Совместно с водой в исходную композицию в зависимости от назначения П. могут быть введены (до 100% от массы полиуретана) моющее ср-во, инсектицид, гербицид, удобрение, антибиотик, душистое в-во, битумный, керамич. или др. наполнитель, антипирен.

Нек-рые эластичные П. можно формовать при т-ре выше 100 °С под давлением ок. 50 МПа или сваривать при термообработке.

Жесткие П. получают вспениванием заливочных или напыляемых композиций. Крупные полости заполняют обычно в неск. приемов (метод послойного формования) для уменьшения давления пены на стенки формы. При нанесении жестких П. (слой толщиной в неск. мм) на открытые потолочные, вертикальные и фасонные пов-сти используют высокоактивные напыляемые композиции.

Свойства. Кажущаяся плотн. 0,015–0,045 г/см^3. П. на основе сложных полиэфиров отличаются повыш. устойчивостью к термоокислит. деструкции и хим. стойкостью; аналоги на основе простых полиэфиров эластичнее и обладают более высокой гидролитич. устойчивостью и морозостойкостью (сохраняют гибкость при т-рах до –40 °С). Относит. удлинение П. возрастает, а $\sigma_{сж}$, модуль упругости и термостойкость уменьшаются с увеличением функциональности исходных реагентов. Эластичные формованные П. имеют меньшие остаточную деформацию после циклич. сжатия и относит. удлинение, чем блочные П.

Введение ароматич. структур в макромолекулу П. способствует повышению термостойкости и жесткости, а изоциануратных и карбамидных звеньев в жесткие П.– увеличению огнестойкости и формоустойчивости при повыш. т-рах (негативный эффект – увеличение хрупкости П.).

Применение. Эластичные П.– амортизирующий (матрацы, сидения автомобилей, мягкая мебель, коврики, упаковка), фильтрующий и сорбирующий жидкости материал. Жесткие П. [теплопроводность 0,017–0,03 Вт/(м·К)] применяют преим. для теплоизоляции строит. конструкций, холодильников, трубопроводов. В целом почти во всех областях, в к-рых используют пенопласты, применяют и П.

Ок. 25% мирового произ-ва П. приходится на долю США (уровень потребления в 1986 св. 1,058 млн. т, в т. ч. эластичных П.– ок. 595 тыс. т).

Пром. произ-во П. на основе сложных полиэфиров впервые освоено в Германии (1944, жесткие П.; 1952, эластичные П.), аналогов на основе более дешевых простых полиэфиров – в США (1957).

Лит. см. при статьях *Пенопласты, Полиуретаны.*

Ю. С. Мурашов.

ПЕНОСТЕКЛО́, см. *Стекло неорганическое.*

ПЕНОФЕНОПЛА́СТЫ, жесткие *пенопласты*, получаемые из феноло-альдегидных смол. Могут иметь закрытые и открытые ячейки.

Для получения П. используют жидкие (реже твердые) резольные и новолачные (в т. ч. сульфированные) смолы и преим. 40–95%-ные водные р-ры и(или) эмульсии первичных олигомерных продуктов конденсации (кат.– основания, к-ты) фенолов с альдегидами (обычно формальдегидом). Порообразователями служат алканы, CH_2Cl_2, CCl_3F, 1,2,2-трихлортрифторэтан, тонкодисперсные порошки металлов (Al, Mg, Fe, Zn) в комбинации с сильными к-тами, диазоаминобензол, 2,2′-азо-*бис*-(изобутиронитрил), гидрокарбонаты Na *или аммония*. При т-рах *выше* 70 °С *дополнит.* вспенивающим агентом м. б. вода, присутствующая в смоле и выделяющаяся при отверждении резольной смолы; отверждение инициируют обычно кислотным агентом (напр., *п*-толуолсульфокислотой, продуктом совместной конденсации мочевины и сульфир. фенола с формальдегидом). Отверждение новолачных смол проводят обычно в присут. уротропина при т-рах выше 100 °С.

Ячеистую структуру П. регулируют введением во вспениваемую композицию аддуктов алкилфенолов с алкиленоксидами, нек-рых кремнийорг. и др. неионогенных ПАВ. Кроме того, во вспениваемую смолу (на стадии изготовления или непосредственно перед ее переработкой в П.) добавляют иногда загустители (напр., метилцеллюлозу, поливиниловый спирт), антипирены, а также агенты (напр., аммиак, мочевина, NH_4HCO_3), нейтрализующие агрессивные к-ты, вводимые в П. для инициирования их отверждения. Хрупкость П. на основе новолачных смол уменьшают модификацией их бутадиен-акрилонитрильным каучуком, эпоксидными смолами; менее эффективно в этом отношении наполнение стекловолокном.

Получение. П. изготовляют на установках непрерывного или периодич. действия в стационарных условиях или на месте их применения. Дозированное кол-во смеси исходных компонентов вспенивают в деревянной или металлич. форме, в межстенном пространстве «сэндвич-конструкций» или формующей полости конвейерной линии. Композиции заливочного типа с жизнеспособностью менее 10 мин вспениваются, одновременно отверждаясь, обычно за неск. секунд или минут только за счет тепла экзотермич. р-ций (без внеш. подогрева) либо при нагр. до 60–100 °С.

Небольшие кол-ва П. получают ступенчатым вспениванием вальцованной пленки, шприцованного гранулята или порошка-полуфабриката, изготовленных из композиций на основе твердых новолачных смол. Вспенивание (последовательно при 80–90, 100–110 и 150–200 °С в течение 6–8,5 ч под давлением 0,3–0,5 МПа) осуществляют в форме или в межстенном пространстве «сэндвич-конструкций». Малопроизводит. и энергоемкие технологии такого рода с трудом поддаются механизации и автоматизации. Значительно технологичнее пластичные, подобные формовочной глине, компаунды на осиове гранулир. новолачных смол, к-рые легко наносятся слоем требуемой толщины на открытые пов-сти конструкций (изделий) практически любых геом. форм и размеров и образуют П. при 130–150 °С.

В присут. ПАВ водные феноло-формальд. смолы м. б. вспенены пневмомех. взбиванием (воздухом) с увеличением объема в ~10 раз.

Стабилизация пены осуществляется в результате отверждения феноло-альдегидных смол.

Свойства. Кажущаяся плотность «резольных» П. 0,01–0,1 г/см^3, «новолачных»–преим. выше 0,1 г/см^3. Немодифицированные П.–хрупкие пенопласты, имеющие низкую стойкость к абразивному износу; для них характерна анизотропность, проявляющаяся в большей степени при приложении растягивающих нагрузок. Обычно $\sigma_{сж}$ П. неск. выше, чем $\sigma_{раст}$.

Термообработка способствует нек-рому повышению прочностных показателей свежесформованных П. (доотверждение П. заливочного типа при 20 °С происходит в течение неск. недель).

На воздухе П. можно длительно эксплуатировать в диапазоне от –200 до 130 °С (карбонизацией П. верх. предел м. б. доведен до 500–1000 °С). Теплопроводность П. с кажущейся *плотн. ок.* 0,03 *и* 0,13–0,2 *г/см*^{3} *составляет соотв.* 0,03 ± 0,01 и 0,045–0,055 Вт/(м·К) и зависит от т-ры, содержания влаги и относит. содержания в П. замкнутых ячеек и открытых пор.

П. разрушаются в конц. щелочах, набухают в кетонах и спиртах. По хим. стойкости П. мало отличаются от невспененных фенопластов аналогичного состава. П.– трудновоспламеняемые материалы, при их горении выделяется мало дыма, тепла и токсичных газов. Они наиб. огнестойки среди многотоннажных пенопластов.

Применение. П.– преим. теплоизоляц. материалы для кровельных и навесных стеновых строит. конструкций, теплотрасс, нефте- и газопроводов, транспортных рефрижераторов, судостроения и авиации.

В СССР П.– наиб. крупнотоннажные пеноласты (из числа жестких).

Первые П. из новолачных и резольных смол получены соотв. в 1934 (Германия) и 40-е гг. (Великобритания, США).

Лит. см. при ст. *Пенопласты.* *Ю. С. Мурашов.*

ПЕНТАНО́Л, то же, что *амиловые спирты.*

ПЕНТА́НЫ C_5H_{12}, мол. м. 72, 146. Существуют три изомера: нормальный пентан $CH_3(CH_2)_3CH_3$ (*н*-П.), изопентан $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ (2-метилбутан) и неопентан $(CH_3)_4C$ (2,2-диметилпропан, тетраметилметан). *н*-П. и *изопентан*– бесцв. жидкости со слабым запахом, неопентан–газ (см. табл.). П. раств. в орг. р-рителях, практически не раств. в воде.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТАНОВ

Показатель	*н*-П.	Изопентан	Неопентан
Т. пл., °С	–129,72	–159,89	–16,55
Т. кип., °С	36,07	27,85	9,503
d_4^{20}	0,6262	0,6197	0,5910*
n_D^{20}	1,3574	1,3537	1,342*
$t_{крит}$, °С	196,7	187,39	160,75
$p_{крит}$, МПа	3,369	3,381	3,199
$d_{крит}$, кг/м^3	231,9	234	237,7
C_p^0, (298,15K), кДж/(кг·К)	1,658	1,647	1,670
S_{298}^0, кДж/(кг·К)	4,842	4,761	4,239
$\Delta H_{обр}^0$ (298,15K), кДж/моль	–146,02	–161,92	–168,20
$\Delta H_{сгор}^0$ (298,15K), кДж/моль	–3511,89	–3531,15	–3519,64
$\Delta H_{исп}^0$ (298,15K), кДж/моль	25,77	24,69	22,75
КПВ, % по объему	1,45–7,5	1,3–7,7	1,4–7,5
Т. воспл., °С	285	427	450
Т. всп., °С	–40	–52	–

* При 0 °С.

П.– типичные насыщ. алифатич. углеводороды. Содержатся в газовом конденсате, в легких погонах нефти и продуктах ее деструктивной переработки, в продуктах переработки сланцевой смолы; образуются при синтезе углеводородов по методу Фишера–Тропша. В бензине, получаемом из прир. газа, содержится до 40% технических П. (смесь *н*-П. и изопентана в соотношении 1 : 1 с примесью ок. 2% неопентаиа). П. выделяют из указанных продуктов ректификацией или ректификацией в сочетании с селективной адсорбцией на мол. ситах. В лаб. условиях П. получают гидрированием пентенов, восстаиовлением амиловых спиртов и карбонильных соед., декарбоксилированием соответствующих карбоновых к-т и др. Изопеитан м. б. получен изомеризацией *н*-П.

на $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ или в присут. $AlCl_3$; неопентан–взаимод. 2,2-дихлорпропана с CH_3Li, $(CH_3)_2Zn$ или CH_3MgI.

В пром-сти пиролиз П. в составе легких низкооктановых прямогонных бензинов приводит к этилену и пропилену. *н*-П. используют для получения изопентана, пентенов, амиловых спиртов и их эфиров, амилфенола и др., а также в качестве р-рителя. Изопентан широко применяют как компонент высокооктановых бензинов. Техн. изопентан (т-ра выкипания 24–34 °С, d_4^{20} 0,620, октановое число 90 по моторному методу) добавляют к бензинам (до 15%) для повышения их испаряемости и октанового числа, а также исключения применения тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора (см. также *Алкилат*). Каталитич. гидрированием изопентана на $CrO_3-Al_2O_3$ получают изопрен.

П. легко воспламеняются, в смеси с воздухом взрывоопасны; нетоксичны.

Лит.: Петров Ал. А., Химия алканов, М., 1974; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 12, N. Y.–[a. o.], p. 919–25. *А. А. Братков.*

ПЕНТАПЛА́СТ, принятое в СССР торговое назв. поли-3,3-*бис*-(хлорметил)оксетана (в США выпускают под назв. пентон) $[-CH_2C(CH_2Cl)_2CH_2O-]_n$. Бесцв. рогоподобный термопласт, степень кристалличности 20–30%; среднечисловая мол. м. $(100–250)\cdot10^3$; плотн. 1,4 г/см^3; т. стекл. 5 °С, т. пл. 180 °С, т-ра начала интенсивного разложения 285 °С; раств. лишь при т-ре выше 100 °С в циклогексаноне, *о*-дихлорбензоле, диоксане, ДМФА. По прочностным показателям П. близок полипропилену: $\sigma_{раст}$ 40–55 МПа (ок. 25 при 100 °С), $\sigma_{сж}$ 85 МПа, $\sigma_{изг}$ 60–85 МПа; относит. удлинение 10–50%; ударная вязкость литьевых образцов более 140 кДж/м^2 (10 при 0 °С), прессованных – 20–40 кДж/м^2; модуль упругости при изгибе 900–1300 МПа (ок. 450 при 80 °С); твердость по Бринеллю 80–110 МПа; теплостойкость по Вика 155—165 °С, по Мартенсу 42–45 °С; т-ра длит. эксплуатации 120 °С (кратковременной – до 150 °С); т-ра хрупкости 17 °С; ρ $(1–3)\cdot10^2$ ТОм·м; tgδ 0,012 (при $10^3–10^6$ Гц), ε 3,1, электрич. прочность 21–27 МВ/м (толщина 2 мм).

По диффузионной проницаемости (HCl и H_2O) П. превосходит мн. фторопласты и полиолефины, по хим. стойкости – ПВХ и полиолефины, но уступает фторопластам. Так, П. стоек к действию к-т, щелочей, солей, масел, жиров, нитробензола, формальдегида при 100–120 °С, однако разрушается сильными окислителями (олеум, влажный хлор, конц. к-ты – HNO_3, H_2SO_4, хлорсульфоновая). Для предотвращения деструкции при нагр. (особенно при переработке) П. стабилизируют ароматич. аминами и фенолами, для повышения атмосферостойкости вводят светостабилизаторы – бензофеноны и техн. углерод; наполнителями служат Cr_2O_3, графит, аэросил (1–5%), пластификаторами – дидодецилфталат или тетраоктилпиромеллитат (2–17%).

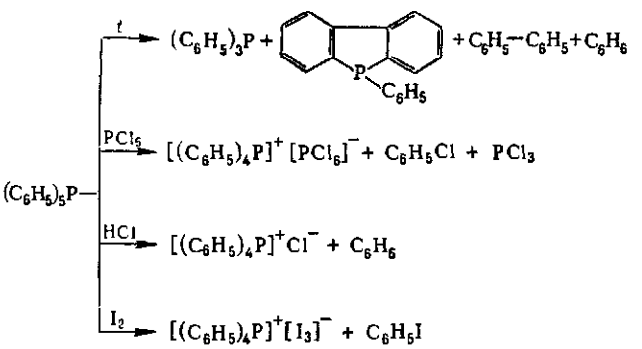
Получают П. в осн. катионной полимеризацией 3,3-*бис*-(хлорметил)оксетана в суспензии в орг. р-рителях или в массе [кат. – BF_3 и его эфираты, $Al(C_2H_5)_3$, смесь алюминийалкилов, где Alk = $C_6 – C_{20}$]. В изделия перерабатывают литьем под давлением, экструзией (в т. ч. с раздувом), вакуум- и механопневмоформованием, мех. обработкой. Применяют для футеровки труб и фитингов; листами П. толщиной 1–3 мм футеруют емкостное хим. оборудование с применением сварки и эпоксидно-каучуковых или полихлоропреновых клеев; покрытия толщиной 0,5–1,2 мм и 0,15–0,3 мм получают напылением соотв. порошка П. (электростатич., струйное или вихревое) и его суспензий в орг. р-рителях. Из П. изготовляют запорную арматуру, насосы, прецизионные изделия, детали узлов трения, бипластмассовую аппаратуру и трубопроводы, а также др. изделия.

П. впервые синтезировал А. Фартинг в Великобритании в 1951, пром. произ-во начато в 1959 в США.

Лит.: Мулин Ю. А., Ярцев И. К., Пентапласт, Л., 1975; Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева, 2 изд., т. 1, М., 1975; Защитные покрытия и футеровки на основе термопластов, Л., 1984. *Ю. А. Мулин.*

ПЕНТАФЕНИЛФОСФОРА́Н (пентафенилфосфор) $(C_6H_5)_5P$, мол. м. 416,47; бесцв. кристаллы; т. пл. 124,5 °С (с разл.); раств. в циклогексане, галогенуглеводородах (с $CHCl_3$ и CCl_4 медленно реагирует с образованием $[P(C_6H_5)_4]^+Cl^-$), не раств. в H_2O. Молекула П. имеет форму искаженной тригон. бипирамиды. Длины связей: P—C-аксиальный (P—C_a) 0,1987 нм, P—C-экваториальный (P—$C_э$) 0,1850 нм; угол $C_эPC_э$ 120,7°, угол C_aPC_a 176,9°. Хим. сдвиг в спектре ЯМР^{31}P 85 м. д. (относительно 85%-ной H_3PO_4).

П. – типичный и наиб. изученный представитель пентаорганофосфоранов. При длит. хранении и нагревании разлагается; на воздухе постепенно окисляется до $(C_6H_5)_3PO$. Р-ции П., как правило, сопровождаются изменением координац. числа атома P и разрывом связей P—C, напр.:



Обычно П. получают нагреванием $[(C_6H_5)_4P]^+I^-$ с C_6H_5Li или с C_6H_5MgBr (выход ок. 60%); с выходом 84% он был получен по р-ции:

$$[(C_6H_5)_3PN(CH_3)C_6H_5]^+Br^- + C_6H_5Li \rightarrow (C_6H_5)_5P$$

П. используют в лаб. практике.

Лит.: Пурдела Д., Вылчану Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 274–81; Корбридж Д., Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии, пер. с англ., М., 1982, с. 229–30; Wittig G., Rieber M., «Annalen», 1949, Bd 562, S. 187–92. *Г. И. Дрозд.*

ПЕНТАФТАЛЕВЫЕ СМО́ЛЫ, см. *Алкидные смолы.*

ПЕНТАФТО́Р-2-АЗАПРОПЕ́Н $CF_3N{=}CF_2$, мол. м. 133,02; бесцв. газ с резким запахом, т. пл. –131 °С, т. кип. –33,5 °С. Легко реагирует с нуклеоф. агентами (вода, спирты, амины, меркаптаны, триалкилфосфиты и т. п.), образуя продукты замещения атомов F, реже – продукты присоединения, напр.:

$$CF_3N{=}CF_2 \xrightarrow{R_2NH} CF_3N{=}CFNR_2 \xrightarrow{R'_2NH} CF_3N{=}C\begin{matrix}NR_2\\NR'_2\end{matrix}$$

С анионом F^- образует азанион $(CF_3)_2N^-$, к-рый легко превращ. в разл. соед., содержащие *бис*-(трифторметил)-аминогруппу. При действии каталитич. кол-в F^- образуется димер $CF_3N{=}CFN(CF_3)_2$. С перфторолефинами П. дают «содимеры», напр.: с перфторизобутиленом – $CF_3N{=}{=}CFC(CF_3)_3$ (в присут. CsF) или $(CF_3)_2NCF{=}C(CF_3)_2$ (в присут. SbF_5).

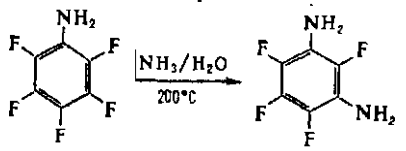
Получают П. пиролизом сополимера тетрафторэтилена с трифторнитрозометаном (400–800 °С) или пиролизом *бис*-(трифторметил)карбамоилфторида $(CF_3)_2NCOF$ (>500 °С), а также взаимод. пентахлор-2-азапропена $CCl_3N{=}CCl_2$, или хлорциана с фторидами щелочных металлов.

Применяют П. в лаб. практике для синтеза разл. азотсодержащих фторорганич. соединений. П. токсичен.

Е. М. Рохлин.

ПЕНТАФТОРАНИЛИ́Н (аминопентафторбензол) $C_6F_5NH_2$, мол. м. 183,08; бесцв. кристаллы с запахом анилина; существует в двух кристаллич. модификациях, т-ра полиморфного перехода 14 °С, ΔH^0 перехода 3,940 кДж/моль; т. пл. 34 °С, т. кип. 153–154 °С; d_4^{25} 1,744; n_D^{36} 1,4441; $\Delta H^0_{пл}$ 14,27 Дж/моль; S^0_{298} 246,2 Дж/(моль·К), μ $9,77\cdot10^{-30}$ Кл·м (циклогексан, 25 °С); слабое основание и слабая к-та, pK_a 0,3 (H_2SO_4/H_2O, 25 °С) и 23,1 (ДМСО, 25 °С). Не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях.

По хим. св-вам подобен анилину, но реагирует в более жестких условиях. Вступает в р-ции по аминогруппе: алкилирование, ацилирование, образование азометинов, диазотирование, окисление и т. п., легко металлируется. Нуклеоф. реагенты замещают атом F преим. в *мета*-положении, напр.:

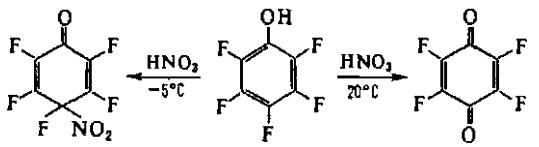


Получают П. взаимод. гексафторбензола с водным р-ром NH_3 при 150 °С; используют как полупродукт в орг. синтезе.

Легко всасывается через кожу, $ЛД_{50}$ 384 мг/кг (мыши, внутрибрюшинно), ПДК 0,5 мг/м³. *А. Ю. Волконский.*

ПЕНТАФТОРФЕНО́Л (гидроксипентафторбензол) C_6F_5OH, мол. м. 184,07; бесцв. кристаллы с запахом феиола; существует в двух кристаллич. модификациях, т-ра полиморфного перехода 14 °С, ΔH^0 перехода 1,134 кДж/моль; т. пл. 37,47 °С, т. кип. 145,62 °С; d_4^{40} 1,66098; n_D^{26} 1,4263; $t_{крит}$ 336 °С, $p_{крит}$ 4,0 МПа; $\Delta H^0_{пл}$ 16,41 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 41,59 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1024,5 кДж/моль, S^0_{298} 227,1 Дж/(моль·К), μ $7{,}1\cdot10^{-30}$ Кл·м (циклогексан, 25 °С); pK_a 5,5 (вода, 25 °С). Хорошо раств. в орг. р-рителях, умеренно – в воде, гигроскопичен.

Взаимодействие П. с сильными электрофилами и окислителями приводит к замещенным циклогексадиенонам или хинонам, напр.:



С сильными основаниями в жестких условиях образует продукты замещения атома F в *мета*-положении. Соли П. легко алкилируются, ацилируются, фосфорилируются с образованием эфиров.

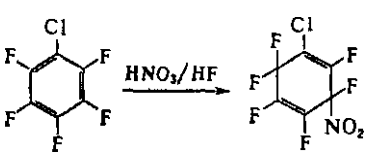
Получают П. взаимод. гексафторбензола с водным р-ром КОН при ~150 °С.

Применяют П. для получения вулканизующихся фторэластомеров, а также как реагент-активатор в пептидном синтезе.

П. проявляет бактерицидную и фунгицидную активность, оказывает местное раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки, всасывается через кожу. $ЛД_{50}$ 283 мг/кг (мыши, подкожно), ПДК 5,0 мг/м³. *А. Ю. Волконский.*

ПЕНТАФТОРХЛОРБЕНЗО́Л C_6ClF_5, мол. м. 202,51; бесцв. жидкость с резким запахом; существует в трех кристаллич. модификациях, т-ры полиморфных переходов −82 °С и −28 °С, ΔH^0 переходов соотв. 3,636 кДж/моль и 0,983 кДж/моль; т. пл. −15,66 °С, т. кип. 117,95 °С; d_4^{20} 1,64225; n_D^{20} 1,4251; $t_{крит}$ 297,66 °С, $p_{крит}$ 3,238 МПа; η 1,16 мПа·с (20 °С); γ 19,96 мН/м (68,8 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 8,355 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 34,760 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −850,8 кДж/моль; S^0_{298} 300,7 Дж/(моль·К); μ $2{,}1\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 25 °С). Не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях.

П. легко взаимод. с нуклеоф. реагентами, образуя продукты замещения атома F преим. в *пара*-положении, а в присут. солей Cu – продукты замещения атома Cl. Р-ция с сильными электрофилами приводит к циклогексадиенам, напр.:



Медь превращает П. в декафторбифенил, а в присут. воды восстанавливает до пентафторбензола; с Mg образуется C_6F_5MgCl.

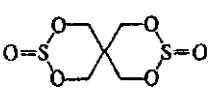
Получают П. из гексахлорбензола и KF при 500 °С, образуется в качестве побочного продукта при синтезе гексафторбензола.

Применяют П. в качестве полупродукта в орг. синтезе.

Т. самовоспл. 682 °С; $ЛД_{50}$ 1250 мг/кг (мыши, перорально); ПДК 2 мг/м³. *А. Ю. Волконский.*

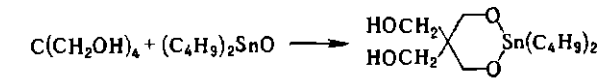
ПЕНТАЭРИТРИ́Т [2,2-*бис*-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол, тетрагидроксинеопентан, тетраметилолметан] $C(CH_2OH)_4$, мол. м. 136,15; бесцв. кристаллы; т. пл. 268–269 °С, т. кип. 276 °С/30 мм рт. ст.; возгоняется; d_4^{20} 1,394; n_D^{20} 1,5590; существует в тетрагон. модификации, переходящей при 180 °С в кубическую, ΔH перехода 43,96 кДж/моль; длины связей 0,154 нм (С—С), 0,1425 нм (С—О); валентные углы ССС 106°43′, ССО 111°8′; C_p^0 190,54 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −948 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 92 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −2765 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 7,12 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 131,5 кДж/моль (от 106 до 135 °С); S^0_{298} 316,9 кДж/моль; р-римость в воде (% по массе): 5,56 (15 °С), 7,1 (25 °С), 19,3 (55 °С), 76,6 (100 °С); р-римость (% по массе) при 100 °С: в этиленгликоле – 12,9, глицерине – 10,3, в формамиде – 21, в пиридине – 3,7, в др. орг. р-рителях р-рим плохо.

Алкилирование или ацилирование П. приводит соотв. к моно-, ди-, три- и тетра-О-алкил- или О-ацилпроизводным; при взаимод. с HNO_3 П. дает нитраты, с хлорсульфоновой к-той – сульфаты, с $SOCl_2$ – в зависимости от условий моно-, ди-, три- и тетрахлорпроизводные или пентаэритритдисульфит (ф-ла I).

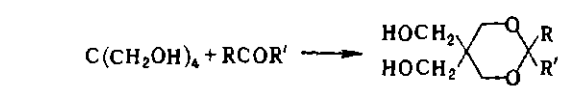


I

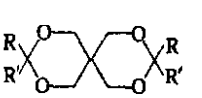
П. образует алкоголяты и комплексы со мн. металлами; напр., с оксидом дибутилолова дает циклич. алкоголят:



Р-ция П. с альдегидами и кетонами в кислой среде приводит к моно- и бициклич. ацеталям, напр.:



и



R=H, Alk, Ar

При нагр. с диэтилкарбонатом в присут. спиртового р-ра C_2H_5ONa П. образует 3,3-*бис*-(гидроксиметил)оксетан, при нагр. до 270–280 °С с активир. Al или порошком Cu превращ. в 2-метилакролеин, метанол и формальдегид; при гидрировании над $CuO–Cr_2O_3–BaO$ при 250 °С и 17,5 МПа образует изобутанол и метанол, при окислении HNO_3 – дигликолевый альдегид $O(CH_2CHO)_2$.

В пром-сти П. получают взаимод. формальдегида с водным р-ром ацетальдегида в присут. $Ca(OH)_2$:

$$CH_3CHO + 4CH_2O \rightarrow C(CH_2OH)_4 + HCOOH$$

Идентифицируют П. в виде производных по гидроксильной группе, напр. *тетракис*-(4-нитробензоильного) производного, т. пл. 215 °С.

П. применяют для синтеза полиэфиров, в т. ч. алкидных смол; отвердителей для синтетич. смол; в произ-ве стабили-

заторов и антиоксидантов для полимеров, напр. тетратиогликолята П., тетра-β-меркаптопропионата П.; взрывчатого в-ва *тетранитропентаэритрита*, ПАВ, пластификаторов для ПВХ, синтетич. смазочных масел, в качестве компонента полиуретановых красок для получения в-в для текстильной пром-сти, напр. тетрастеарата П.

Т. воспл. 450 °С; для аэрозоля ниж. КПВ 30 г/м^3, ПДК 15 мг/м^3.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 119; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N.Y., 1978. *Р. Я. Попова.*

ПЕНТЕ́НЫ (амилены) C_5H_{10}, мол. м. 70,14. Существуют 1-П. (α-амилен, пропилэтилен) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$; 2-П. (β-амилен, *сим*-метилэтилэтилен) $C_2H_5CH{=}CHCH_3$ (в виде *цис*- и *транс*-изомеров); 2-метил-1-бутен (γ-изоамилен, 1-метил-1-этилэтилен) $C_2H_5(CH_3)C{=}CH_2$; 3-метил-1-бутен (α-изоамилен, изопропилэтилен) $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$; 2-метил-2-бутен (β-изоамилен, триметилэтилен) $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$.

П.– низкокипящие жидкости (см. табл.); не раств. в воде (2-метил-2-бутен плохо раств. в воде), раств. в этаноле и диэтиловом эфире; образуют азеотропные смеси с метанолом, этанолом, диэтиловым эфиром, ацетоном, ацетонитрилом и др.

Обладают всеми хим. св-вами *олефинов*. Присоединяют по двойной связи H_2, галогены, галогеноводороды и т. д.; под действием H_2SO_4 превращ. в соответствующие амиловые спирты (при этом происходит частичная полимеризация); при нагр. с CO и H_2 в присут. $Co_2(CO)_8$ образуют смесь изомерных гексиловых спиртов. 2-П. при нагр. с водяным паром до 760–833 °С превращ. в бутадиен; 2-П. и 2-метил-2-бутен при 460–510 °С в присут. V_2O_5 – в малеиновую к-ту; 2-метил-1-бутен при 600 °С в присут. Cr_2O_3 – в изопрен. Под действием $AlCl_3$ П. полимеризуются; с винилхлоридом, изобутиленом, бутадиеном образуют сополимеры.

В пром-сти П. получают оксосинтезом из CO и H_2 в присут. Co; дегидрированием пентана в присут. Cr_2O_3–Al_2O_3; дегидратацией амиловых спиртов над Al_2O_3 при 380–450 °С или при действии 46–65%-ной H_2SO_4 при 90–110 °С; пиролизом амилацетатов при 500–700 °С и др. Пром. источник П.– фракция углеводородов C_5, образующихся при термич. и каталитич. пиролизе бензина. Из этой фракции 2-метил-1-бутен и 2-метил-2-бутен выделяют экстракцией р-ром муравьиной к-ты, 3-метил-1-бутен – экстракцией р-ром H_2SO_4. Последний м. б. выделен также с помощью спирта с использованием в качестве катализатора сульфокислоты, нанесенной на сетку из нержавеющей стали, армированной стеклопластиком (чистота продукта 99%).

Идентифицируют П. по ИК спектрам, а также по их производным: 1-П. и 2-П. образуют с 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOAg$ и I_2 динитробензоаты, т. пл. 76,2–77 и 124,5–125,3 °С соотв., 2-метил-2-бутен дает с NOCl нитрозохлорид, т. пл. 74–75 °С.

Технический П. (смесь всех изомеров с примесью изопентана) применяют для синтеза малеиновой к-ты и бутадиена; полимеры П.– смазочные масла, компоненты типографских красок; 1-П. и 2-П.– исходное сырье для получения амиловых и гексиловых спиртов и альдегидов; 3-метил-1-бутен – полупродукт в орг. синтезе, используют для повышения октанового числа топлив, в произ-ве пластмасс; 2-метил-2-бутен и 2-метил-1-бутен применяют в синтезе изопрена, *трет*-амилового спирта, гексиловых спиртов, сложных эфиров.

П. раздражают слизистые оболочки и дыхат. пути, 3-метил-1-бутен оказывает очень слабое анестезирующее и обезболивающее действие.

Смеси П. с воздухом взрывоопасны при концентрациях П. 1,42–8,7%. Для 1-П. и 2-П. т. всп. –18 °С, т. самовоспл. 273 °С; ПДК 50 мг/м^3. Для 3-метил-1-бутена т. самовоспл. 365 °С, при стехиометрич. горении макс. скорость воспламенения 0,43 м/сек; КПВ: нижний 1,5%, верхний 9,1% (по объему).

Лит.: Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г., Производство и использование углеводородов, пер. с рум., М., 1987; Encyclopédie des Gaz, Amst., 1976; «Chemical Engineering», 1985, v. 92, № 19, p. 10–12. *Е. В. Аврорайтис.*

ПЕНТОЗОФОСФА́ТНЫЙ ЦИКЛ (пентозный путь, гексозомонофосфатный шунт, фосфоглюконатный путь), совокупность обратимых ферментативных р-ций, в результате к-рых происходит окисление глюкозы до CO_2 с образованием восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФН) и H^+, а также синтез фосфорилир. сахаров, содержащих от 3 до 7 атомов С.

П. ц. осуществляется в цитозоле (жидкой фазе) клеток животных, растений (особенно в темноте) и микроорганизмов. У растений часть р-ций П. ц. участвует также в образовании гексоз при *фотосинтезе*.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТЕНОВ

Показатель	1-П.*	*цис*-2-П.	*транс*-2-П.	2-метил-1-бутен	3-метил-1-бутен (изоамилен)**	2-метил-2-бутен
Т. пл., °С	−138	−151,4	−136	−137,56	−168,5	−133,7
Т. кип., °С	30	36,9	36,3	31,16	20,06	38,57
d_4^{20}	0,6405	0,6556	0,6482	0,6504	0,6272	0,6623
n_D^{20}	1,3715	1,3830	1,3793	1,3778	1,3643	1,3874
$d_{крит}$, кг/м^3	–	–	–	–	225	–
$t_{крит}$, °С	201	–	–	–	171,5	–
$p_{крит}$, МПа	4,1	–	–	–	3,2	–
C_p^0, кДж/кг·К (при 25 °С)						
для газа	1,562	1,450	1,545	1,592	1,694	1,497
для жидкости	2,213	2,166	2,243	2,237	2,225	2,171
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	347,60	346,26	342,29	341,96	333,46	338,48
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−20,92	−28,07	−31,76	−36,32	−28,95	−42,55

* $\Delta H^0_{исп}$ 314 кДж/кг; μ $1,57\cdot10^{-30}$ Кл·м (20 °С). ** $\Delta H^0_{ис}$ 76,45 кДж/кг; η 7,92 МПа·с (50 °С), 9,15 МПа·с (100 °С); γ 13,8 мН/м; коэф. теплопроводности $4,46\cdot10^{-5}$ Вт/(см·К) (50 °С).

РЕАКЦИИ ПЕНТОЗОФОСФАТНОГО ЦИКЛА И ФЕРМЕНТЫ ИХ КАТАЛИЗИРУЮЩИЕ

Номер р-ции на схеме	Р-ции	Фермент, катализирующий р-цию
1	6 Глюкозо-6-фосфат + 6 НАДФ ⇄ 6 6-Фосфоглюконолактон + 6 НАДФН + $6H^+$	Глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназа
2	6 6-Фосфоглюконолактон ⇄ 6 6-Фосфоглюконат	Лактоназа
3	6 6-Фосфоглюконат + 6 НАДФ ⇄ 6 Рибулозо-5-фосфат + 6 НАДФН + $6H^+$ + $6CO_2$	6-Фосфоглюконат-дегидрогеназа
4	2 Рибулозо-5-фосфат ⇄ 2 Рибозо-5-фосфат	Пентозоизомераза
5	4 Рибулозо-5-фосфат ⇄ 4 2-Ксилулозо-5-фосфат	Фосфорибулозоэпимераза
6	2 Ксилулозо-5-фосфат + 2 Рибозо-5-фосфат ⇄ 2 Седогептулозо-7-фосфат + 2 Глицеральдегид-3-фосфат	Транскетолаза
7	2 Седогептулозо-7-фосфат + 2 Глицеральдегид-3-фосфат ⇄ 2 Эритрозо-4-фосфат + 2 Фруктозо-6-фосфат	Трансальдолаза
8	2 Ксилулозо-5-фосфат + 2 Эритрозо-4-фосфат ⇄ 2 Глицеральдегид-3-фосфат + 2 Фруктозо-6-фосфат	Транскетолаза
9	Глицеральдегид-3-фосфат ⇄ Дигидроксиацетонфосфат	Триозофосфатизомераза
10	Дигидроксиацетонфосфат + Глицеральдегид-3-фосфат → Фруктозо-1,6-дифосфат	Альдолаза
11	Фруктозо-1,6-дифосфат ⇄ Фруктозо-6-фосфат + $+ H_2PO_4^-$	Фруктозо-бисфосфатаза
12	5 Фруктозо-6-фосфат ⇄ 5 Глюкозо-6-фосфат	Гексозофосфатизомераза

Суммарный процесс: 6 Глюкозо-6-фосфат + 12 НАДФ → 5 Глюкозо-6-фосфат + 6 CO_2 + 12 НАДФН + 12 H^+ + $H_2PO_4^-$

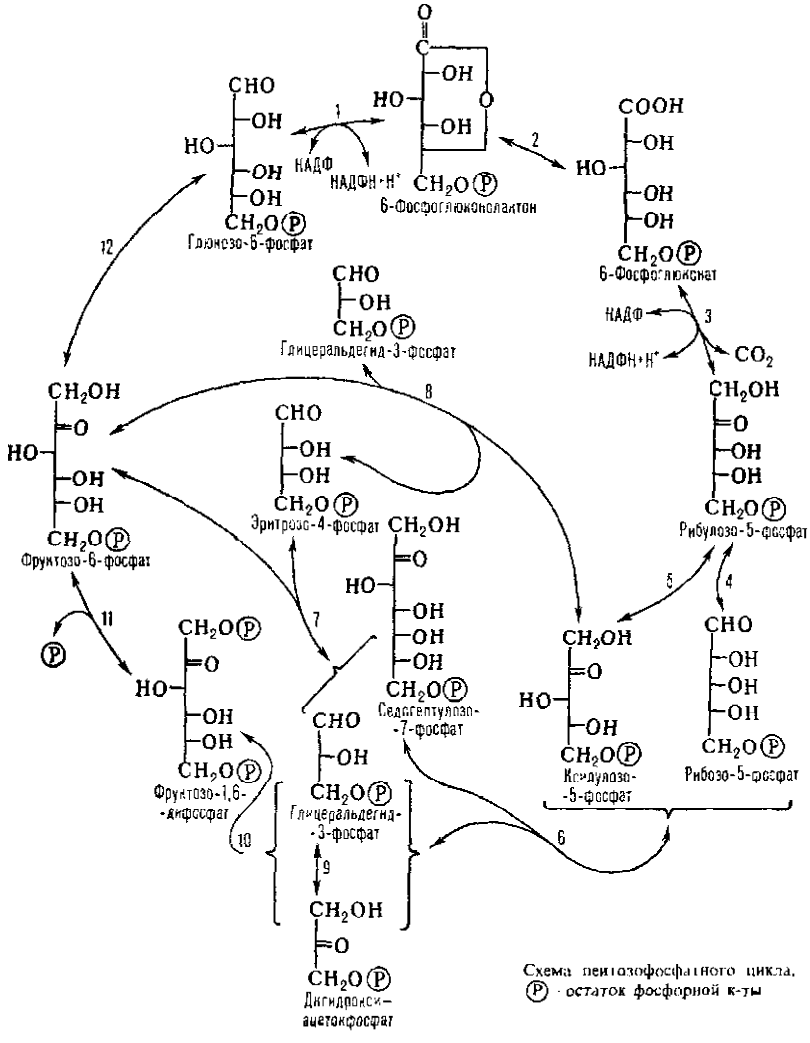


Схема пентозофосфатного цикла. Ⓟ - остаток фосфорной к-ты

Первая (окислит.) стадия П. ц. (р-ции 1–3, см. схему) осуществляется с образованием НАДФН (осуществляет восстановление субстратов в организме) и рибулозо-5-фосфата, к-рый затем превращ. в рибозо-5-фосфат (все сахара находятся в D-форме), входящий в состав молекул ряда важнейших прир. соед. (нуклеиновых к-т, нуклеотидов и др.). На неокислит. стадии П. ц. (остальные р-ции) в результате взаимопревращения сахаров образуются промежут. продукты *гликолиза* (фруктозо-6-фосфат, глицеральдегид-3-фосфат) и таким образом осуществляется обратимая связь П. ц. с *гликолитич. путем метаболизма глюкозы*.

В отличие от др. осн. путей метаболизма углеводов (гликолиза, *трикарбоновых кислот цикла*) функционирование П. ц. нельзя представить в виде линейной последовательности р-ций, приводящей непосредственно от 1 молекулы глюкозо-6-фосфата к 6 молекулам CO_2. П. ц. характеризуется возможностью многообразных взаимопревращений его метаболитов, происходящих по неск. альтернативным путям. Р-ции отдельных стадий П. ц. (*их стехиометрия*) и суммарная р-ция цикла приведены в таблице.

Важная особенность П. ц. (в сравнении с др. путями метаболизма углеводов) – его гибкость. Если потребность в рибозо-5-фосфате значительно превышает потребность в НАДФН, то б. ч. глюкозо-6-фосфата по гликолитич. пути превращ. в глицеральдегид-3-фосфат, 1 молекула к-рого, вступая в р-ции с 2 молекулами фруктозо-6-фосфата, превращ. в 3 молекулы рибозо-5-фосфата (обращение р-ций 6–8).

В случаях, когда потребность в НАДФН и рибозо-5-фосфате сбалансирована, преобладающими становятся р-ции окислит. стадии П. ц. и р-ция 4. Суммарное ур-ние такого процесса:

$$\text{Глюкозо-6-фосфат} + 2\ \text{НАДФ} + H_2O \rightarrow \text{рибозо-5-фосфат} + 2\ \text{НАДФН} + 2\ H^+ + CO_2$$

Если потребность в НАДФН значительно превышает потребность в рибозо-5-фосфате, происходит полное окисление глюкозо-6-фосфата до CO_2, включающее окислит. стадию П. ц. и ресинтез глюкозо-6-фосфата из фруктозо-6-фосфата по пути *глюконеогенеза* (р-ции 1–4, 6, 10–12). В этом случае суммарное ур-ние р-ции:

$$\text{Глюкозо-6-фосфат} + 12\ \text{НАДФ} + 7\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 12\ \text{НАДФН} + 12\ H^+ + H_3PO_4$$

В условиях, когда потребность в НАДФН значительно превышает потребность в рибозо-5-фосфате, возможна реализация др. механизма, в соответствии с к-рым образующийся рибозо-5-фосфат превращ. не в глюкозо-6-фосфат, а в пировиноградную к-ту (пируват) в результате гликолиза фруктозо-6-фосфата и глицеральдегид-3-фосфата, образующихся в р-циях 6–8. При этом образуются НАДФН, НАДН (восстановленная форма никотинамидадениндинуклеотида) и АТФ по суммарному ур-нию:

$$3\ \text{глюкозо-6-фосфат} + 6\ \text{НАДФ} + 5\ \text{НАД} + 5\ H_3PO_4 + 8\ \text{АДФ} \rightarrow 5\ \text{пируват} + 3\ CO_2 + \text{НАДФН} + 5\ \text{НАДН} + 8\ \text{АТФ} + 2\ H_2O + 8\ H^+$$

НАД – окисленная форма НАДН, АДФ – аденозиндифосфат

Образующаяся пировиноградная к-та может далее претерпевать превращ. в цикле трикарбоновых к-т (при этом образуется АТФ) в др. р-циях в обмене в-в.

Регуляция направленности р-ций в П. ц. осуществляется гл. обр. ферментами, участвующими в этом цикле: избыток того или иного субстрата подавляет активность фермента, катализирующего его синтез, или активирует фермент, катализирующий его трансформацию в др. соединение.

Относит. кол-ва глюкозы, превращающиеся через П. ц., неодинаковы в разных тканях. В мышцах скорость П. ц. очень низка, а в печени не менее 30% CO_2 образуется при окислении глюкозы в П. ц. В др. тканях, где активно проходит биосинтез жирных к-т и стероидов (семенниках, жировой ткани, лейкоцитах, коре надпочечников, молочной железе), доля П. ц. в окислит. метаболизме глюкозы также очень значительна.

Интенсивность П. ц. зависит от функцион. состояния ткани и от гормонального статуса (напр., в печени резко снижается при голодании из-за инактивации дегидрогеназ П. ц. и восстанавливается вскоре после кормления). Скорость П. ц. регулируется в первую очередь концентрацией НАДФН. Обе дегидрогеназы П. ц. (р-нии 1 и 3) чувствительны к изменению величины отношения НАДФ/НАДФН: при его величине 0,02 активность дегидрогеназ в печени максимальна, а при величине 0,01 снижается на 90%. Интенсивный П. ц. происходит в эритроцитах, что связано с необходимостью НАДФН-зависимого восстановления глутатиона кофактора *глутатионредуктазы* эритроцитов.

Нарушения функционирования нек-рых ферментов П. ц. приводят к развитию тяжелых заболеваний человека. Недостаточность глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы в эритроцитах служит причиной лек. гемолитич. анемии, а снижение активности транскетолазы в результате нарушения ее способности связывать тиамин приводит к развитию нервно-психич. расстройства – синдрома Вернике–Корсакова.

Открытие О. Варбургом в 1931 фермента глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы, катализирующего первую р-цию П. ц., сделало возможным его полную расшифровку, к-рую осуществили Ф. Дикенс, Ф. Липман, Э. Рэкер и Б. Хорекер.

Лит.: Основы биохимии, пер. с англ., т. 2, М., 1981, с. 599–608; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 95–105; Reflections on biochemistry, Oxf., 1976.

Н. В. Гуляева.

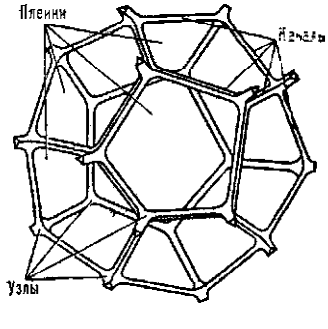
ПЕНТО́ЗЫ, см. *Моносахариды.*

ПЕНТОЛИ́Т, см. *Тринитротолуол.*

ПЕ́НЫ, дисперсные системы с газовой дисперсной фазой и жидкой или твердой дисперсионной средой. П. обычно являются сравнительно грубодисперсными высококонцентрир. системами (разб. системы типа газ–жидкость наз. газовыми эмульсиями). Объемное содержание дисперсионной среды обычно характеризуют кратностью П. K – отношением объема пены к объему дисперсионной среды. Различают низкократные П. (K от 3 до неск. десятков) и высокократные (K до неск. тысяч). Малоустойчивые (динамич.) П. существуют лишь при непрерывном смешении газа с пенообразующим р-ром в присут. пенообразователей 1-го рода (по классификации П. А. Ребиндера), напр. низших спиртов и орг. к-т. После прекращения подачи газа такие П. быстро разрушаются. Высокостабильные П. могут существовать в течение мн. минут и даже часов. К пенообразователям 2-го рода, дающим высокостабильные П., относят мыла и синтетич. ПАВ.

По способу получения различают конденсационные П., в частности химические, к-рые образуются в результате к.-л. хим. р-ции вследствие выделения газообразных продуктов (*так получают большинство П. с твердой дисперсионной средой – пенобетоны, пенопласты*), и диспергационные, в т. ч. барботажные, получаемые при пропускании газа через жидкость. П. могут быть также получены с помощью спец. устройств – пеногенераторов.

Для П., особенно высокократных, характерна ячеистая пленочно-каналовая структура, в к-рой заполненные газом ячейки разделены *тонкими пленками*. Три пленки, расположенные под углом 120°, сливаются в канал, четыре канала с углом между ними ок. 109° образуют узел (см. рис.). Наиб. типичной формой ячейки в монодисперсной П. является пентагональный додекаэдр (двенадцатигранник с пятиугольными гранями), часто с 1–3 дополнит. гранями; ср. число пленок, окружающих ячейку, обычно близко к 14. В низкократной П. форма ячеек близка к сферической и размер пленок мал.



Схематич. изображение структуры пен с высокой кратностью.

П. являются типичными лиофобными дисперсными системами (см. *Лиофильность и лиофобность*); они в принципе термодинамически неустойчивы, т. к. в них протекают процессы, ведущие к изменению строения и разрушению П. К таким процессам относят: 1) утоньшение пленок и их послед. разрыв; в результате увеличивается средний размер ячеек – при разрыве пленок в объеме П. или уменьшается высота столба (слоя) П., если разрываются пленки, отделяющие поверхностные ячейки П. от внеш. газовой среды; дисперсность П. падает. 2) Диффузионный перенос газа из малых ячеек в более крупные (в полидисперсной П.) или из поверхностных ячеек во внеш. среду; это приводит к исчезновению поверхностных ячеек и уменьшению высоты столба (слоя) П. 3) Стекание дисперсионной среды под действием силы тяжести (синерезис) в высокостабильных П., приводящее к возникновению гидростатически равновесного состояния, в к-ром кратность слоя П. тем больше, чем выше он расположен; в низкократных П. синерезис ведет к возникновению под П. слоя жидкости.

При изучении П. применяют разл. методы *дисперсионного анализа*: микрофотографирование, совместное измерение электропроводности и капиллярного давления в каналах, определение мех. (упругих) св-в П., наблюдение за кинетикой изменения высоты столба и толщины слоя дисперсионной среды под П., а также исследование разл. св-в П. (скорости растекания, теплопроводности и др.). Важной задачей в разл. технол. процессах, особенно в хим. и микробиол. пром-сти и теплоэнергетике, является предотвращение вспенивания жидкостей и разрушение образовавшейся П.; для этого применяют как разл. физ. воздействия на П. (обдувание перегретым паром или сухим воздухом, обработка ультразвуком, ионизирующим излучением и др.), так и хим. реагенты. Из последних выделяют в-ва, предотвращающие образование пены (напр., кремнийорг. соединения), и пеногасители (высшие спирты, олеиновая к-та).

Среди важнейших традиц. областей применения П. – флотация, пожаротушение, тепло- и звукоизоляция, произ-во пищ. продуктов; новые направления – пенная сепарация, пылеулавливание и пылеподавление, очистка пов-стей, бурение.

Лит.: Перепелкин К. Е., Матвеев В. С., Газовые эмульсии, Л., 1979; Тихомиров В. К., Пены. Теория и практика их получения и разрушения, 2 изд., М., 1983; Меркин А. П., Таубе П. Р., Непрочное чудо, М., 1983; Кругляков П. М., Ексерова Д. Р., Пены и пенные пленки, М., 1990.

А. В. Перцов.

ПЕПСИ́Н, фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз белков и пептидов. Мол. масса П. свиньи ок. 35 тыс. (фермент выделен в кристаллич. состоянии); молекула состоит из полипептидной цепи, содержащей 327 аминокислотных остатков, и одного остатка фосфорной к-ты, образующего фосфоэфирную связь с гидроксильной группой остатка серина в положении 68 (отщепление фосфатной группы не сказывается на ферментативных св-вах пепсина). Размеры молекулы 5,5·4,5·3,2 нм; она состоит из двух частей (доменов), между к-рыми находится область активного центра фермента, включающая два каталитически важных остатка аспарагиновой к-ты (в положениях 32 и 215).

Содержится П. в желудочном соке млекопитающих, птиц, рептилий и рыб. Образуется гл. обр. в клетках желез слизистой желудка в виде неактивного предшественника – пепсиногена, к-рый после отщепления пептида, состоящего из 44 аминокислотных остатков, превращ. в активный фермент. П. наиб. устойчив при pH 5, при pH выше 6 происходит его быстрая и необратимая инактивация. Оптим. каталитич. активность при гидролизе белков – при pH ок. 2, низкомол. субстратов – при pH 3,5; pI 2,08 (для дефосфорилир. белка).

П. участвует в переваривании белков в желудочно-кишечном тракте. При гидролизе белков и полипептидов обладает достаточно широкой специфичностью. Расщепляет практически все белки растит. и животного происхождения за исключением протаминов (глобулярные белки) и кератинов. Гидролизует синтетич. низкомол. пептидные субстраты, а также депсипептиды, проявляя специфичность к гидрофобным аминокислотам.

Ингибируется П. эпоксидами [напр., 1,2-эпокси-3-(*п*-нитрофенокси)пропаном] и диазосоединениями (напр., метиловым эфиром N-диазоацетилнорлейцина) в присут. ионов Cu^{2+}. Эти ингибиторы избирательно реагируют с карбоксильной группой остатка аспарагиновой к-ты в по-

ложении 32 или 215. Сильный ингибитор П.–пепстатин (пентапептид, продуцируемый штаммом Streptomyces).

П. применяют как лек. ср-во при расстройствах пищеварения, вызванных секреторной недостаточностью желудка, а также в сыроделии и при определении первичной структуры белков. Определение уровня П. в организме используют для диагностирования нек-рых заболеваний желудочно-кишечного тракта.

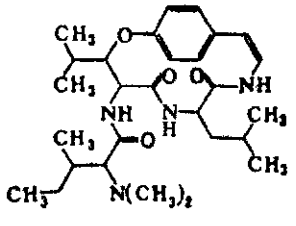
Лит.: Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1963; Barrett A. J., McDonald J. K., Mammalian proteases. A glossary and bibliography, v. 1, L., 1980.

Л. Д. Румш.

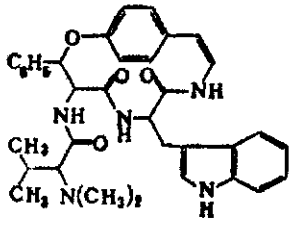
ПЕПТИ́ДНЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ, содержат в молекуле остаток пептида, обычно циклический (поэтому часто их называют циклопептидными алкалоидами). К ним также относят алкалоиды, содержащие в молекуле гидроксистириламиновый фрагмент. П. а. наиб. распространены в растениях семейства крушиновых (Rhamnaceae). Содержатся в листьях, коре, корнях и др. частях растений в кол-ве от 0,02 до 1%. Включают более 70 представителей. П. а., как правило,–кристаллич. в-ва с т. пл. >200°. Большинство из них–левовращающие изомеры с $[\alpha]_D$ от −200° до −400° (в хлороформе или этаноле).

Различают П. а., содержащие 13-, 14- и 15-членные кольца. Наиб. многочисл. группу алкалоидов с 14-членным кольцом делят на типы: 1) франгулаиниа (ф-ла I); 2) интегеррина (II); 3) амфибина-Б (III). Для алкалоидов 1-го типа характерно наличие группировки простого эфира, образованного *п*-гидроксистириламином и β-гидроксилейцином. Аминокислоты, входящие в их состав, имеют, как правило, липофильный характер, напр. лейцин, изолейцин, фенилаланин. Характерная черта алкалоидов 2-го типа – наличие в их кольце остатка фенилсерина. Алкалоиды 3-го типа отличаются присутствием в их молекуле фрагмента *транс*-3-гидроксипролина.

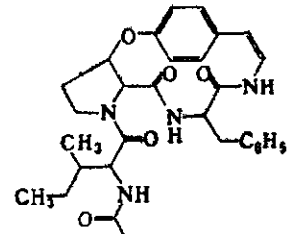
П. а. с 13-членной кольцевой системой содержат кроме фрагмента *транс*-3-гидроксипролина остаток β-(2-метокси-5-гидрокси)стириламина, как у зизифина-А (IV). В случае П. а. с 15-членной кольцевой системой замыкание кольца происходит путем образования связи между β-углеродным атомом аминокислоты и ароматич. ядром, как, напр., у мукронина-А (V). Характерная особенность алкалоидов этой группы – наличие 2-метокси-5-(β-аминовинил)фенилаланиновой группировки, к-рая иногда имеет дополнит. группу OCH_3 в ароматич. кольце и остаток изолейцина.



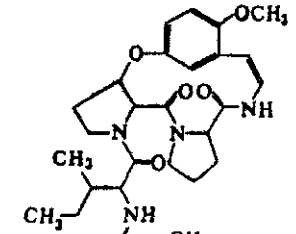
I



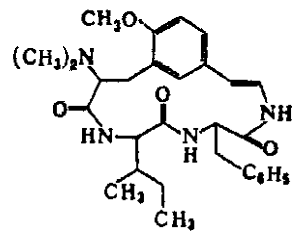
II



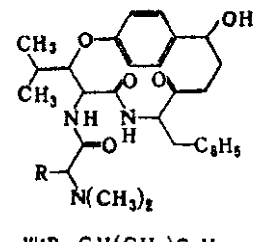
III



IV

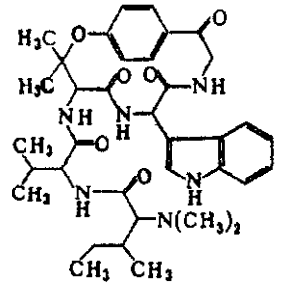


V

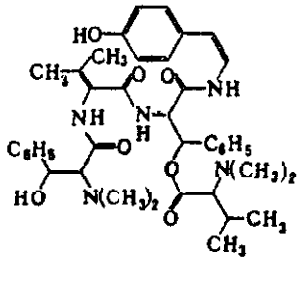


VI: R = $CH(CH_3)C_2H_5$

VII: R = $CH(CH_3)_2$



VIII



IX

Несколько П. а. нельзя отнести ни к одной из названных групп. Так, в пандамине (VI) и пандамилине (VII) стириламинная группировка заменена на 2-гидрокси-2-фенетиламинную. Гимноцардин (VIII) имеет в своей структуре остаток 4-гидрокси-ω-аминоацетофенона вместо остатка стириламина, а также фрагменты N,N-диметилизолейцина и триптофана. Лазиодин-А (IX) – нециклический П. а.; в состав его молекулы входит остаток D-аминокислоты – D-*трео*-фенилсерина.

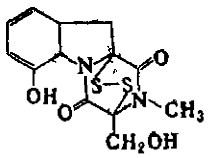
Нек-рые виды растений, содержащие П. а., используются в народной медицине для лечения диареи и дизентерии. Ряд П. а. проявляет активность против низших грибков и бактерий.

Лит.: Bhakuni D. S., «Bull. Soc. chillena quim.», 1973, v. 20, № 1–2, p. 45–64; Pelletier S. W., Alkaloids. Chemical and biological perspectives, ed. by S. W. Pelletier, v. 3, N. Y., 1985, p. 113.

С. Ф. Арипова.

ПЕПТИ́ДНЫЕ АНТИБИО́ТИКИ, антимикробные соед., в молекулах к-рых имеются пептидные связи. В хим. отношении это весьма разнородная группа в-в, большинство из к-рых – циклич. или линейные олиго- и полипептиды, содержащие заместители непептидной природы (остатки жирных к-т, алифатич. аминов и спиртов, гидроксикислот, а также сахаров и гетероциклов).

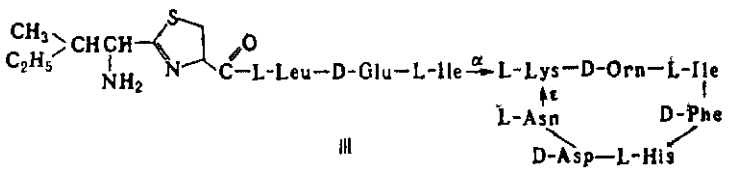
Различают пять осн. видов П. а.: 1) производные аминокислот (напр., *циклосерин, β-лактамные антибиотики*) и дикетопиперазина (глиотоксин, ф-ла I); 2) гомомерные пептиды – линейные (грамицидин А, II) и циклические [бацитрацин А, III (здесь и ниже буквы греч. алфавита показывают положение аминогрупп, к-рые участвуют в образовании связей); виомицин, IV; капреомицин 1-А, V], а также олигопептиды (нетропсин, VI; дистамицин, VII); 3) гетеромерные пептиды [напр., полимиксины В, Е и М, ф-лы соотв. VIII, IX и X; R = 6-метилоктаноил (B_1, E_1 и M_1) или изооктаноил (B_2, E_2 и M_2); Dab – 2,4-диаминомасляная к-та], в т. ч. хелатообразующие (*блеомицины*); 4) пептолиды – хромопептолиды (*актиномицины*), липопептолиды (стендомицин, XI; здесь и ниже буквы Me перед лат. обозначениями аминокислот, кроме Pro, указывают на наличие в них метильной группы у атома N; MePro – 4-метилпролин), гетеропептолиды (микамицин В, XII; стафиломицин S, XIII), простые пептолиды (гризелимицин А, XIV) и депсипептиды (валиномицин; см. *Ионофоры*); 5) макромолекулярные пептиды – полипептиды



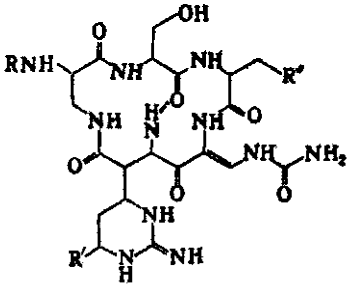
I

OCH—L-Val—Gly—L-Ala—D-Leu—L-Ala—D-Val—
—L-Val—D-Val—L-Trp—D-Leu—L-Trp—D-Leu—
—L-Trp—D-Leu—L-Trp—NH(CH$_2$)$_2$OH

II

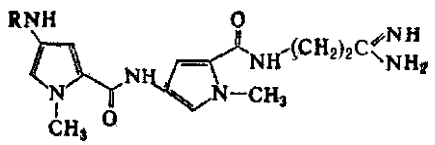


III

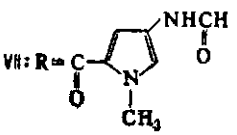


IV: R = CCH$_2$CH(CH$_2$)$_3$NH$_2$, R′ = R″ = OH
O NH$_2$

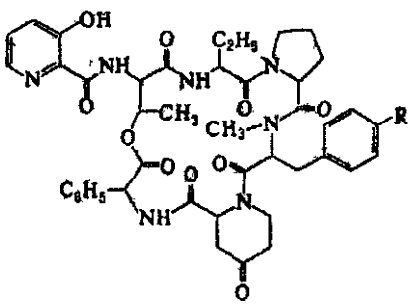
V: R = R′ = H, R″ = NHCCH$_2$CH(CH$_2$)$_3$NH$_2$
O NH$_2$



VI: R = CCH$_2$NHCNH$_2$
O NH



VII: R = C
O



XII: R = N(CH$_3$)$_2$

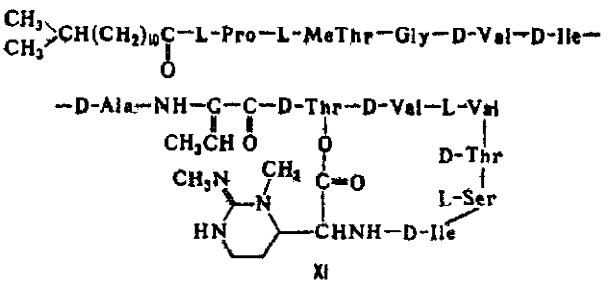
XIII: R = H

R—L-Dab—L-Thr—L-Dab—L-Dab—L-Dab
γ L-Thr—L-Dab—L-Dab

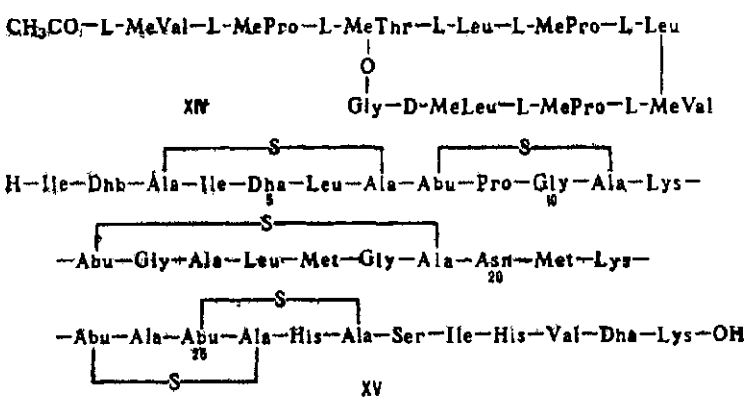
VIII: X = Phe, Y = Leu

IX: X = Y = Leu

X: X = Leu, Y = Thr



XI



XIV

XV

Dhb – дегидробутирин (β-метилдегидроаланин)

Dha – дегидроаланин

Abu – α-аминомасляная к-та

(низин, XV; сульфидные мостики связывают β-С-атомы Ala и Abu), белки (неокарциностатин, содержащий 109 аминокислотных остатков), протеиды (*аспарагиназа*, лизостафин с мол. м. 32000).

Гомо- и гетеромерные пептиды, пептолиды имеют ряд характерных особенностей, к-рые отличают их от обычных полипептидов и белков: а) низкое содержание нек-рых простых аминокислот (аргинин, гистидин, метионин), наличие аминокислот D-конфигурации и аминокислот необычной структуры (серосодержащих, сложных гетероциклич., ненасыщенных, N-метилированных, имино-, β- и γ-аминокислот, производных пролина); б) наличие в составе молекул заместителей непептидной природы; в) преим. циклич. или линейно-циклич. структура без своб. карбокси- и аминогрупп; циклизация между собств. аминокислотными радикалами с образованием тиазолинов, оксазолинов и др. гетероциклич. структур. Кроме того, П. а., как правило, устойчивы к действию гидролаз, хотя нек-рые из них (полимиксины, блеомицины) чувствительны к аминоацилазам и пептидазам микробного и растит. происхождения.

П. а. продуцируются в виде смеси родственных соед., отличающихся друг от друга одним или неск. аминокислотными остатками или вариациями в строении компонентов пептидной природы. Продуцентами являются разл. виды актиномицетов, бактерий и грибов. Биосинтез пептидов и депсипептидов осуществляется без участия рибосом и РНК с помощью специфич. ферментных комплексов – синтетаз антибиотиков, содержащих всю необходимую информацию. Для ряда П. а. выяснен мол. механизм биосинтеза или установлен состав синтетаз. В процессе полимеризации или после образования пептидной цепи происходит циклизация молекулы и модификация отдельных аминокислот. Биосинтез макромолекулярных П. а. (в частности, низина) происходит на рибосомах с послед. модификацией белка-предшественника.

П. а. имеют разнообразные биол. св-ва. Среди них встречаются ингибиторы синтеза клеточной стенки (бацитрацин А) и синтеза липопротеидов наружной мембраны грамотрицат. бактерий (бицикломицин), ингибиторы репликации и транскрипции (актиномицин D, блеомицины) и синтеза белка (виомицин), ингибиторы функционирования клеточной мембраны (полимиксины, грамицидин, валиномицин), антиметаболиты (аланозин, циклосерин). П. а. обладают высокой антибиотич. активностью в отношении грамположит. (бацитрацин А) и грамотрицат. (полимиксины) бактерий, а также микобактерий (капреомицин 1-А, виомицин). Ряд антибиотиков проявляют противоопухолевую (актиномицины, аспарагиназа) и противогрибковую активность; дистамицин весьма активен в отношении вирусов.

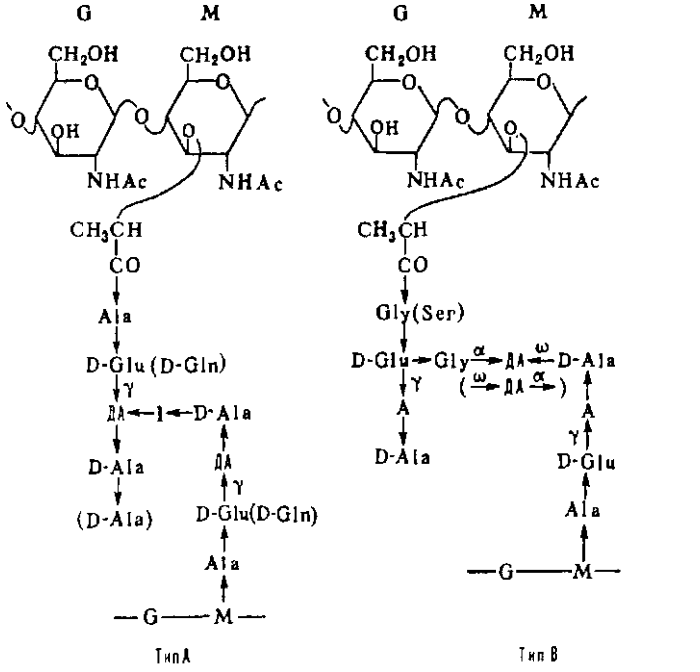
П. а. широко применяют в ветеринарии (микамицин В, нетропсин), в качестве кормовых добавок (бацитрацин А, стафиломицины), как консерванты (низин), в биохим. исследованиях (валиномицин, грамицидины, актиномицины). Использование П. а. в терапии довольно ограниченно из-за нежелат. побочных эффектов, в частности нефротоксичности. Широко применяют лишь полимиксины В, Е и М, нек-рые противоопухолевые (блеомицин A_2, актиномицин D, аспарагиназа) и противотуберкулезные препараты (циклосерин, виомицин, капреомицин 1-А, лизостафнин). П. а., однако, вытесняются из мед. практики менее токсичными антибиотиками.

Лит.: Ланчини Д., Пареитин Ф., Антибиотики, пер. с англ., М., 1985; Антибиотики-полипептиды (структура, функция, биосинтез), под ред. Н.С. Егорова, М., 1987; Bioactive peptides produced by microorganisms, ed. by H. Umezawa, T. Takita, T. Shiba, Kodansha, Tokyo, 1978; Berdy J., CRC Handbook of antibiotic compounds, v. 4, pt 1, 2, Boca Raton, 1980. *А. А. Зинченко.*

ПЕПТИДОГЛИКА́НЫ (муреины, мукопептиды), смешанные углевод-белковые полимеры, компоненты клеточной стенки бактерий.

Углеводные цепи П. построены из регулярно чередующихся остатков N-ацетил-D-глюкозамина и его 3-O-(*R*)-1-карбоксиэтилового эфира (мурамовой к-ты), соединенных β-1→4-связями. Мурамовая к-та связана пептидной связью с тетра- или пентапептидами, к-рые образуют поперечные сшивки между отдельными углеводными цепями (см. схему). Гигантские сетчатые молекулы П. образуют жесткий чехол вокруг бактериальной клетки, к-рый поддерживает ее форму и защищает клетку от разрушения при мех. и осмотич. воздействиях. К П. ковалентными связями присоединяются др. компоненты клеточной стенки – *тейхоевые кислоты* и тейхуроновые к-ты, *липопротеины*.

Углеводные цепи П., выделенных из разл. бактерий, отличаются незначительно. Так, аминогруппы остатков мурамовой к-ты в нек-рых П. могут быть свободны, ацилированы гликолевой к-той или образуют амидную связь с соседней карбоксильной группой; изредка встречается аналог мурамовой к-ты, имеющий D-*манно*-конфигурацию. Аминогруппы остатков глюкозамина также иногда свободны; отдельные гидроксильные группы полимера м. б. ацетилированы или фосфорилированы. Напротив, пептидные фрагменты П. характеризуются очень сильной изменчивостью: известно ок. 100 разл. структур пептидных участков, общими чертами к-рых является обязательное наличие остатков аминокислот D-ряда и присутствие редких диаминокислот (L-гидроксилизина, L-орнитина, *мезо*-диаминопимелиновой к-ты и др.). В большинстве П., как показано на схеме, поперечные сшивки построены по типу А (с дополнит. пептидным мостиком I в грамположит. бактериях), реже встречаются сшивки типа В.



А – L-аминокислота, ДА – диаминокислота, I – межпептидный мостик (состоит из неск. остатков аминокислот, но может отсутствовать), α – α-аминогруппа диаминокислоты, γ – γ-карбоксил остатка D-глутаминовой к-ты, ω – дистальная (отдаленная) аминогруппа остатка диаминокислоты, → – направление пептидной связи CO NH, G – остаток N-ацетил-D-глюкозамина, M – остаток N-ацетил-D-мурамовой к-ты.

Биосинтез П. начинается с образования УДФ-N-ацетил-D-мурамовой к-ты (УДФ – уридиндифосфат) из УДФ-N-ацетил-D-глюкозамина и фосфоенолпирувата, после чего происходит последоват. присоединение аминокислотных остатков к карбоксильной группе остатка молочной к-ты (напр., L-Ala, D-Glu, L-Lys и D-Ala—D-Ala во ми. грамположит. бактериях с образованием нуклеотид-мурамилпентапептида; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Затем остаток мурамилпептидфосфата переносится на ундекапренилфосфат; дальнейшие стадии: присоединение остатка N-ацетил-D-глюкозамина β-1→4-связью к остатку мурамовой к-ты, наращивание пептидной цепи по ω-аминогруппе диаминокислоты (напр., присоединение пяти остатков глицина в грамположит. бактериях с образованием будущего межпептидного мостика I; см. схему) и присоединение дисахаридпептидного повторяющегося звена к растущей линейной углеводной цепи – происходят на мембране под действием мембранных ферментов. Заключит. стадия – образование поперечных сшивок – происходит на наружной стороне мембраны путем транспептидазной р-ции (с потерей концевого D-Ala пентапептидного фрагмента).

Антибиотики, нашедшие широкое применение в медицине (пенициллины, цефалоспорины, циклосерин и нек-рые др.), блокируют отдельные стадии биосинтеза П.; отсутствием П. в клетках эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей) объясняется избирательность этих антибиотиков по отношению к бактериальным клеткам. Бактерицидное действие фермента *лизоцима* обусловлено расщеплением углеводных цепей П. путем гидролиза гликозидных связей остатков N-ацетил-D-мурамовой к-ты.

Наиб. богаты П. клеточные стенки грамположит. бактерий (до 50% по массе), стенки грамотрицат. бактерий

содержат менее 10% П., а в микоплазмах (клетки, лишенные клеточной стенки) и архебактериях (группа бактерий, отличающаяся от истинных бактерий, или эубактерий, по ряду физиол. и биохим. св-в) П. отсутствуют. Сведения о строении П., получаемые с помощью методов структурного анализа углеводов и пептидов, представляют большую ценность для таксономии, в первую очередь при идентификации грамположит. бактерий, где разнообразие структур П. особенно велико.

П. и фрагменты их молекул обладают разнообразным биол. действием на клетки и на организм животных и человека. В частности, П. являются носителями неск. антигенных детерминант, способны стимулировать неспецифич. устойчивость к бактериальным инфекциям, обладают адъювантной активностью (повышают иммуногенность антигена), могут вызывать воспаление, поражение внутр. органов, увеличивать проницаемость капилляров, проявлять пирогенный эффект (повышение т-ры тела)

Лит. Франклин Т., Сноу Дж., Биохимия антимикробного действия, пер. с англ., М., 1984, Schleifer K. H., «Methods Microbiol.», 1985, v. 18, p. 123–56

А. И. Усов

ПЕПТИ́ДЫ, природные или синтетич. соед., молекулы к-рых построены из остатков α-аминокислот, соединенных между собой пептидными (амидными) связями C(O)—NH. Могут содержать в молекуле также неаминокислотную компоненту (напр., остаток углевода). По числу аминокислотных остатков, входящих в молекулы П., различают дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т. д. П., содержащие до 10 аминокислотных остатков, наз. олигопептидами, содержащие более 10 аминокислотных остатков – полипептидами. Прир. полипептиды с мол. м. более 6 тыс. наз. *белками*.

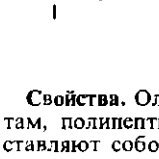
Историческая справка. Впервые П. были выделены из ферментативных гидролизатов белков. Термин «П.» предложен Э. Фишером. Первый синтетический П. получил Т. Курциус в 1881. Э. Фишер в 1905 разработал первый общий метод синтеза П. и синтезировал ряд олигопептидов разл. строения. Существ. вклад в развитие химии П. внесли ученики Э. Фишера – Э. Абдергальден, Г. Лейкс и М. Бергман. В 1932 М. Бергман и Л. Зервас использовали в синтезе П. бензилоксикарбонильную группу (карбобензоксигруппу) для защиты α-аминогрупп аминокислот, что ознаменовало новый этап в развитии синтеза П. Полученные N-защищенные аминокислоты (N-карбобензоксиаминокислоты) широко использовали для получения различных П., к-рые успешно применяли для изучения ряда ключевых проблем химии и биохимии этих в-в, напр. для исследования субстратной специфичности протеолитич. ферментов. С применением N-карбобензоксиаминокислот были впервые синтезированы природные П. (*глутатион, карнозин* и др.). Важное достижение в этой области – разработанный в нач. 50-х гг. Р. Воганом и др. синтез П. методом смешанных ангидридов (*подробно методы синтеза П. рассмотрены ниже*). В 1953 В. Дю Виньо синтезировал первый пептидный гормон – *окситоцин*. На основе разработанной Р. Меррифилдом в 1963 концепции твердофазного пептидного синтеза были созданы автоматич. синтезаторы П. Получили интенсивное развитие методы контролируемого ферментативного синтеза П. Использование новых методов позволило осуществить синтез гормона *инсулина* и др.

Успехи синтетич. химии П. были подготовлены достижениями в области разработки таких методов разделения, очистки и анализа П., как ионообменная хроматография, электрофорез на разл. носителях, гель-фильтрация, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), иммунохим. анализ и др. Получили большое развитие также методы анализа концевых групп и методы ступенчатого расщепления П. Были, в частности, созданы автоматич. аминокислотные анализаторы и автоматич. приборы для определения первичной структуры П. – т. наз. секвенаторы.

Номенклатура П. Аминокислотный остаток П., несущий своб. α-аминогруппу, наз. N-концевым, а несущий своб. α-карбоксильную группу – С-концевым. Название П. образуется из назв. входящих в его состав аминокислотных остатков, перечисляемых последовательно, начиная с N-концевого. При этом используют тривиальные назв. аминокислот, в к-рых окончание «ин» заменяется на «ил»; исключение – С-концевой остаток, назв. к-рого совпадает с назв. соответствующей аминокислоты. Все аминокислотные остатки, входящие в П., нумеруются, начиная с N-конца. Для записи первичной структуры П. (аминокислотной последовательности) широко используют трехбуквенные и однобуквенные обозначения аминокислотных остатков (напр., Ala—Ser——Asp—Phe—Gly – аланил-серил-аспарагил-фенилаланил-глицин).

Классификация П. Все П. делятся на гомомерные и гетеромерные. Гомомерные П. при гидролизе образуют только аминокислоты, гетеромерные – наряду с аминокислотами соед. др. классов. В зависимости от структуры неаминокислотной компоненты, гетеромерные П. делятся на глико-, липо-, нуклео-, фосфопептиды и др. Гомомерные и гетеромерные П. могут быть линейными и циклическими. Аминокислотные остатки в них м. б. соединены между собой только пептидными связями (гомодетные П.) или не только пептидными – сложноэфирными, дисульфидными и др. (гетеродетные П.). Гетеродетные П. с встроенными в цепь гидроксиаминокислотами наз. депсипептидами. П., содержащие в молекуле остатки только одной аминокислоты, наз. гомополиаминокислотами, а содержащие одинаковые повторяющиеся участки (из одной или неск. аминокислотных остатков) – регулярными П. Особую группу гетеромерных гетеродетных П. образуют *депсипептиды*.

Строение. Пептидная связь имеет св-ва частично двойной связи. Это проявляется в уменьшении длины этой связи (0,132 нм) по сравнению с длиной простой связи C—N (0,147 нм). Частично двоесвязный характер пептидной связи делает невозможным своб. вращение заместителей вокруг нее, поэтому пептидная группировка является плоской и имеет обычно *транс*-конфигурацию (ф-ла I). Т. обр., остов пептидной цепи представляет собой ряд жестких плоскостей с подвижным («шарнирным») сочленением в месте, где расположены асимметрич. атомы С (в ф-ле I обозначены звездочкой).



I

В р-рах П. наблюдается предпочтительное образование определенных конформеров. С удлинением цепи более выраженную устойчивость приобретают (аналогично белкам) упорядоченные элементы вторичной структуры (α-спираль и β-структура). Образование вторичной структуры особенно характерно для регулярных П., в частности для полиаминокислот.

Свойства. Олигопептиды по св-вам близки к аминокислотам, полипептиды – подобны белкам. Олигопептиды представляют собой, как правило, кристаллич. в-ва, разлагающиеся при нагр. до 200–300 °С. Они хорошо раств. в воде, разб. к-тах и щелочах, почти не раств. в орг. р-рителях. Исключение – олигопептиды, построенные из остатков гидрофобных аминокислот.

Олигопептиды обладают амфотерными св-вами и, в зависимости от кислотности среды, могут существовать в форме катионов, анионов или цвиттер-ионов. Осн. полосы поглощения в ИК спектре для группы NH 3300 и 3080 $см^{-1}$, для группы C=O 1660 $см^{-1}$. В УФ спектре полоса поглощения пептидной группы находится в области 180–230 нм. Изоэлектрич. точка (p*I*) П. колеблется в широких пределах и зависит от состава аминокислотных остатков в молекуле. Величины pK_a П. составляют для α-COOH ок. 3, для α-NH_2 ок. 8.

Хим. св-ва олигопептидов определяются содержащимися в них функц. группами, а также особенностями пептидной связи. Их хим. превращения в значит. мере аналогичны соответствующим р-циям аминокислот. Они дают положит. *биуретовую реакцию* и *нингидриновую реакцию*. Дипептиды и их производные (особенно эфиры) легко циклизуются, превращаясь в дикетопиперазины. Под действием 5,7 н.

соляной к-ты П. гидролизуются до аминокислот в течение 24 ч при 105 °С.

Синтез. Хим. синтез П. заключается в создании пептидной связи между группой COOH одной аминокислоты и NH_2 др. аминокислоты или пептида. В соответствии с этим различают карбоксильную и аминную компоненты р-ции пептидного синтеза. Для проведения целенаправленного контролируемого синтеза П. необходима предварит. временная защита всех (или нек-рых) функц. групп, к-рые не участвуют в образовании пептидной связи, а также предварит. активация одной из компонент пептидного синтеза. После окончания синтеза защитные группы удаляют. При получении биологически активных П. необходимое условие – предотвращение рацемизации аминокислот на всех этапах пептидного синтеза.

Все защитные группы делят на N-защитные (для временной защиты группы NH_2), C-защитные (для временной защиты карбоксильных групп COOH) и R-защитные (для временной защиты др. функц. групп в боковой цепи аминокислот $H_2NCHRCOOH$).

Среди N-защитных групп наиб. важными являются ацильные защитные группы [в т. ч. типа ROC(O)], а также алкильные и аралкильные защитные группы. Примеры N-защитных групп типа ROC(O) – бензилоксикарбонильная группа (карбобензоксигруппа) $C_6H_5CH_2OCO$ и *трет*-бутоксикарбонильная группа $(CH_3)_3COCO$. К ацильным N-защитным группам относят: формильную HCO, трифторацетильную CF_3CO и др. Представители N-защитных групп алкильной и аралкильной природы – триметилсилильная $(CH_3)_3Si$ и трифенилметильная (тритильная) $(C_6H_5)_3C$.

Среди C-защитных групп важнейшими являются сложноэфирные и замещенные гидразидные группы. К первым относят, напр., метокси-, этокси- и *трет*-бутоксигруппы. C-защитные группы гидразидного типа – бензилоксикарбонил-, *трет*-бутилоксикарбонил-, тритил- и фенилгидразиды.

В качестве R-защитных групп широко используют ацильные группы, в т. ч. типа ROC(O) (для защиты аминогрупп и гуанидиногрупп в боковых цепях лизина и аргинина соотв.), сложноэфирные группировки (для защиты карбоксилов в боковых цепях аспарагиновой и глутаминовой к-т), а также алкильные и аралкильные группы (для защиты групп OH и SH в боковых цепях гидроксиаминокислот и цистеина соотв.).

Наряду с указанными группировками, для защиты амино-, гуанидино- и карбоксигрупп в молекулах исходных аминокислот или пептидов широко используют р-ции солеобразования. Разработаны также спец. приемы временной защиты при синтезе П. тиоэфирной ф-ции метионина, имидазольного кольца гистидина, амидных групп в боковых цепях аспарагина и глутамина, а также индольного кольца триптофана.

Наиб. важные способы образования пептидной связи при осуществлении р-ций в р-ре – методы активир. эфиров, карбодиимидный, смешанных ангидридов и азидный метод.

Метод активированных эфиров основан на предварит. образовании сложноэфирного производного карбоксильной компоненты путем введения в нее спиртового остатка, содержащего сильный электроноакцепторный заместитель. В результате образуется высокореакционноспособный эфир, легко подвергающийся аминолизу под действием аминокомпоненты пептидного синтеза. В качестве активир. эфиров при синтезе П. широко используют пентафтор-, пентахлор-, трихлор- и *п*-нитрофениловые и ряд др. эфиров защищенных аминокислот и пептидов.

Карбодиимидный метод образования пептидной связи предусматривает использование в качестве конденсирующих реагентов разл. замещенных карбодиимидов. Особенно широкое применение при синтезе П. получил дициклогексилкарбодиимид:

$$XNHCH(R)COOH + C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11} \rightarrow$$

$$\rightarrow XNHCH(R)C(O)OC(NHC_6H_{11})NC_6H_{11} \xrightarrow{H_2NCH(R')C(O)Y} \rightarrow$$

(II)

$$\rightarrow XNHCH(R)C(O)NHCH(R')C(O)Y + OC(NHC_6H_{11})_2$$

X и Y – соотв. N- и C-защитные группы

С этим конденсирующим реагентом можно осуществлять синтез П. и в водных средах, т. к. скорости р-ций гидролиза и аминолиза промежуточно образующейся O-ацилизомочевины (II) существенно различаются. При синтезе П. находят также применение разл. водорастворимые карбодиимиды (напр., N-диметиламинопропил-N'-этилкарбодиимид).

Метод смешанных ангидридов основан на предварит. активации карбоксильной компоненты пептидного синтеза путем образования смешанного ангидрида с карбоновой или неорг. к-той. Наиб. часто используют алкиловые эфиры хлормуравьиной (хлоругольной) к-ты, особенно этиловый и изобутиловый эфиры, напр.:

$$XNHCH(R)COOH + изо\text{-}C_4H_9OC(O)Cl \xrightarrow[-15°C,\ -BHCl]{B} \rightarrow$$

$$\rightarrow XNHCH(R)C(O)OC(O)C_4H_9\text{-}изо \xrightarrow[-15°C]{H_2NCH(R')C(O)Y} \rightarrow$$

$$\rightarrow XNHCH(R)C(O)NHCH(R')C(O)Y + изо\text{-}C_4H_9OH + CO_2$$

B – третичный амин

При синтезе П. по этому методу весьма эффективны смешанные ангидриды N-ациламинокислот и пивалиновой (триметилуксусной) к-ты. Благодаря сильному положит. индуктивному эффекту *трет*-бутильной группы электрофильность карбоксильного атома C в остатке пивалиновой к-ты существенно снижена, и это, наряду со стерич. препятствиями, подавляет нежелат. побочную р-цию образования уретана и своб. N-ациламинокислоты, к-рая осуществляется по схеме:

$$AcNHCH(R)C(O)OC(O)OAlk + H_2NCH(R')C(O)Y \rightarrow$$

$$\rightarrow AlkOC(O)NHCH(R')C(O)Y + AcNHCH(R)COOH$$

В одном из вариантов метода смешанных ангидридов применяют в качестве конденсирующего агента 1-этоксикарбонил-2-этокси-1,2-дигидрохинолин. Это соед. легко образует с карбоксильной компонентой пептидного синтеза промежут. смешанный ангидрид, быстро вступающий в р-цию конденсации, причем полностью исключается нежелат. побочная р-ция.

Частный случай метода смешанных ангидридов – метод симметрич. ангидридов, в к-ром используют ангидриды аминокислот $[XNHCH(R)C(O)]_2O$. Их применение исключает возможность диспропорционирования или неправильного аминолиза.

Азидный метод синтеза предусматривает активацию карбоксильной компоненты предварит. превращением ее в азид N-замещенной аминокислоты или пептида:

$$XNHCH(R)C(O)OAlk \xrightarrow{H_2NNH_2} XNHCH(R)C(O)NHNH_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{NaNO_2,\ H^+} XNHCH(R)C(O)N_3 \xrightarrow[0°C,\ pH\ 7,8]{H_2NCH(R')C(O)Y} \rightarrow$$

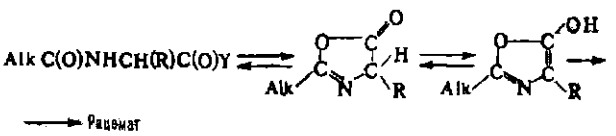
$$\rightarrow XNHCH(R)C(O)NHCH(R')C(O)Y + HN_3$$

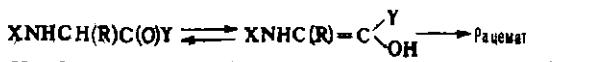
Ввиду нестойкости азидов их в своб. виде из р-ра, как правило, не выделяют. Если вместо нитритов щелочных металлов для р-ции с гидразидом использовать алкиловые эфиры азотистой к-ты (напр., *трет*-бутилнитрит), то азидную конденсацию можно проводить в орг. р-рителе; образующуюся HN_3 связывают третичными аминами. Нередко азидная конденсация осложняется нежелат. побочными р-циями (превращ. гидразида не в азид, а в амид; р-ция

гидразида с азидом, ведущая к образованию 1,2-диацилгидразина; промежут. образование изоцианата, к-рый в результате перегруппировки Курциуса может приводить к производному мочевины или соответствующему уретану и др.). Преимущества азидного метода – малая степень рацемизации, возможность применения серина и треонина без защиты гидроксильных групп.

Для превращ. защищенных П. в свободные используют спец. методы деблокирования, к-рые основаны на р-циях, обеспечивающих отщепление разл. защитных групп, гарантирующих сохранение всех пептидных связей в молекуле. Примеры деблокирования: удаление бензилоксикарбонильной группы каталитич. гидрогенолизом при атм. давлении и комнатной т-ре, отщепление *трет*-бутилоксикарбонильной группы мягким ацидолизом, а также гидролитич. отщепление трифторацетильной группы под действием разб. р-ров оснований.

При синтезе биологически активных П. важно, чтобы не происходила рацемизация, к-рая может осуществляться в результате обратимого отщепления H^+ от α-атома С N-ациламинокислоты или пептида. Рацемизации способствуют основания и к-ты, высокая т-ра и полярные р-рители. Решающую роль играет рацемизация, катализируемая основаниями, к-рая может протекать по т. наз. азлактоновому механизму или через енолизацию по схеме:





Наиб. важные способы исключения рацемизации: 1) наращивание пептидной цепи в направлении от С-конца к N-концу с применением N-защитных групп типа ROC(O). 2) Активация N-защищенных пептидных фрагментов с С-концевыми остатками пролина или глицина. 3) Использование азидного метода (при отсутствии избытка третичного основания и поддержании низких т-р в реакц. среде). 4) Применение активир. эфиров аминокислот, аминолиз к-рых протекает через переходное состояние, стабилизир. водородными мостиками (напр., эфиров, образованных с N-гидроксипиперидином и 8-гидроксихинолином). 5) Использование карбодиимидного метода с добавками N-гидроксисоед. или к-т Льюиса.

Наряду с синтезом П. в р-рах, важное значение имеет синтез П. с применением нерастворимых носителей. Он включает твердофазный синтез П. (р-ция, или метод, Мэррифилда) и синтез П. с использованием полимерных реагентов.

Стратегия твердофазного пептидного синтеза предусматривает временное закрепление синтезируемой пептидной цепи на нерастворимом полимерном носителе и осуществляется по схеме:

П – полимер, I, II, III – стадии синтеза

Благодаря этому способу удалось заменить весьма сложные и трудоемкие процедуры разделения и очистки промежут. пептидов простыми операциями промывки и фильтрования, а также свести процесс пептидного синтеза к стандартной последовательности периодически повторяющихся процедур, легко поддающихся автоматизации. Метод Меррифилда позволил существенно ускорить процесс синтеза П. На основе этой методологии созданы разл. типы автоматич. синтезаторов П.

Соединение высокопроизводит. твердофазного синтеза П. с разделяющими способностями препаративной ВЭЖХ обеспечивает выход на качественно новый уровень хим. синтеза П., что, в свою очередь, благотворно влияет на развитие разл. областей биохимии, мол. биологии, генной инженерии, биотехнологии, фармакологии и медицины.

Стратегия синтеза П. с применением полимерных реагентов предусматривает временное связывание с высокомол. носителем активир. карбоксильной компоненты или конденсирующего агента пептидного синтеза. Преимущество этого метода: закрепленные на полимере реагенты могут вводиться в избытке, а отделение синтезированных П. от нерастворимых полимеров не представляет затруднений.

Пример такого синтеза – пропускание аминокомпоненты в заданной последовательности через неск. колонок, в каждой из к-рых находится связанный с полимерным носителем активир. эфир определенной аминокислоты.

Наряду с линейными м. б. синтезированы циклические П. При синтезе гомодетных циклических П. используют те же методы образования пептидных связей, что и при синтезе линейных П. Для подавления побочной р-ции линейной межмол. конденсации циклизацию ведут при высоком разбавлении.

Для синтеза гетеродетных циклических П. применяют р-ции, обеспечивающие замыкание циклов путем образования новых дисульфидных или эфирных связей.

Частный случай синтеза П. – получение полиаминокислот и регулярных полипептидов, к-рое осуществляют поликонденсацией аминокислот или коротких П. Если в поликонденсацию вовлекаются функц. группы боковых цепей аминокислот, образуются разветвленные П. Для синтеза регулярных полипептидов иногда часто применяют в качестве исходных соед. активир. эфиры коротких П. с незащищенной аминогруппой N-концевого аминокислотного остатка.

Все большее значение приобретают методы контролируемого ферментативного синтеза П. Они основаны на способности протеолитич. ферментов в определенных условиях (подбор р-рителя, pH и др.) катализировать синтез пептидной связи с большей скоростью, чем ее гидролиз (осн. ф-ция этих ферментов).

Перспективно также осуществление синтеза П. на ДНК-матрице с использованием рибосом, находящихся вне живой клетки, а также методами *генетической инженерии*.

Биологически активные П. Большую группу таких П составляют пептидные гормоны (в т. ч. *нейропептиды*) – *адренокортикотропин, вазопрессин, гастрин, меланоцитстимулирующий гормон*, окситоцин, *опиоидные пептиды* и др.

Нек-рые П. – регуляторы иммунитета. К таким П. относят *гормоны тимуса*, тетрапептид тафтсин Thr—Lys—Pro—Arg (букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*), являющийся фрагментом домена C_H2 *иммуноглобулина G*, и пептидный антибиотик циклоспорин А, обладающий иммунодепрессивными св-вами. К пептидным антибиотикам относят также *актиномицины* и др. Важную роль в активном транспорте ионов через биол. мембраны играют *ионофоры*.

Среди П. известны в-ва, обладающие высокой токсичностью, – токсины из яда пчел и ос, П. из бледной поганки (фаллоидин, аманитины и др.), нейротоксины из яда змей (*см. Токсины*). К биологически активным П. принадлежат *анзерин*, глутатион и карнозин, участвующие в биохим. р-циях в тканях животных, а также *пептидные алкалоиды*.

Нек-рые П. обладают выраженными вкусовыми качествами, напр. *аспартам* слаще сахара в 200 раз.

Лит Гриншгейн Дж., Виниц М., Химия аминокислот и пептидов, пер с англ., М., 1965, Шредер Э., Любке К., Пептиды, пер с англ., т 1 2 М 1967, Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков, пер с англ., М 1974, Дэвени Т., Гергей Я., Аминокислоты, пептиды и белки, пер с англ., М 1976, Пептиды, пер с англ., М., 1983, Стюарт Дж., в кн Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе, пер с англ., М., 1983, с 417 97, Ленинджер А., Основы биохимии, пер с англ., т 1 3, М., 1985, Якубке Х.-Д., Еышкайт Х., Аминокислоты, пептиды, белки, пер с нем., М., 1985

Ю П Швачкин

ПЕПТИЗА́ЦИЯ, см. *Коагуляция.*

ПЕ́РВОЕ НАЧА́ЛО ТЕРМОДИНА́МИКИ, один из осн. законов термодинамики; является законом сохранения энергии для систем, в к-рых существ. значение имеют тепловые процессы (поглощение или выделение тепла). Согласно П. н. т., термодинамич. система (напр., пар в тепловой машине) может совершать работу только за счет своей внутр. энергии или к.-л. внеш. источника энергии. П. н. т часто формулируют как невозможность существования вечного двигателя первого рода, к-рый совершал бы работу, не черпая энергию из нек-рого источника.

П. н. т. вводит представление о *внутренней энергии* системы как ф-ции состояния. При сообщении системе нек-рого кол-ва теплоты Q происходит изменение внутр. энергии системы ΔU и система совершает работу A:

$$\Delta U = Q + A.$$

П. н. т. утверждает, что каждое состояние системы характеризуется определенным значением внутр. энергии U, независимо от того, каким путем приведена система в данное состояние. В отличие от значений U значения A и Q зависят от процесса, приведшего к изменению состояния системы. Если начальное и конечное состояния a и b бесконечно близки (переходы между такими состояниями наз. инфинитезимальными процессами), П. н. т. записывается в виде:

$$dU = \delta Q + \delta A.$$

Это означает, что бесконечно малое изменение внутр. энергии dU является полным дифференциалом ф-ции состояния, т. е. интеграл $\int_a^b dU = U_b - U_a$, тогда как бесконечно малые кол-ва теплоты δQ и работы δA не являются дифференц. величинами, т. е. интегралы от этих бесконечно малых величин зависят от выбранного пути перехода между состояниями a и b (иногда их наз. неполными дифференциалами).

Из общего кол-ва работы, производимой системой объема V, можно выделить работу обратимого изотермич. расширения под действием внеш. давления p^e, равную $p^e V$, и все остальные виды работы, каждый из к-рых можно представить произведением нек-рой обобщенной силы X_i^e, действующей на систему со стороны окружающей среды, на обобщенную координату x_i, изменяющуюся под воздействием соответствующей обобщенной силы. Для инфинитезимального процесса

$$\delta A = -p^e dV + \sum_i X_i^e dx_i.$$

П н т позволяет рассчитать макс работу, получаемую при изотермич расширении идеального газа, изотермич. испарении жидкости при пост давлении, устанавливать законы адиабатич. расширения газов и др. П. н. т. является основой *термохимии*, рассматривающей системы, в к-рых теплота поглощается или выделяется в результате хим. р-ций, фазовых превращ или растворения (разбавления р-ров)

Если система обменивается со средой не только энергией, но и в-вом (см. *Открытая система*), изменение внутр. энергии системы при переходе из начального состояния в конечное включает помимо работы A и теплоты Q еще и т. наз энергию массы Z Бесконечно малое кол-во энергии массы в инфинитезимальном процессе определяется хим. потенциалами μ_k каждого из компонентов системы: $\delta Z = \sum_k \mu_k dN_k$, где dN_k – бесконечно малое изменение числа молей k-го компонента в результате обмена со средой.

В случае квазистатич процесса, при к-ром система в каждый момент времени находится в равновесии с окружающей средой, П. н. т. в общем виде имеет след. мат. выражение.

$$dU = \int_a^b \delta Q - \int_a^b p dV + \sum_i \int_a^b X_i dx_i + \sum_k \int_a^b \mu_k dN_k,$$

где p и μ_k равны соответствующим значениям для окружающей среды (индекс e при X_i обычно опускают). Это выражение используется в прикладной термодинамике применительно к системам, в к-рых производится работа хим., электрич., магн. и т. п. сил.

П н т было сформулировано в сер. 19 в., в результате работ Ю Р. Майера, Дж. Джоуля и Г. Гельмгольца. Вместе со *вторым началом термодинамики* оно составляет основу классич термодинамики. В 60-х гг, 20 в. сформулирован фундам закон устойчивого равновесия систем (Д. Хацопулос, Д Кинан, Р. Хейвуд), следствиями к-рого являются как П н т, так и второе начало.

Лит Кубо Р., Термодинамика, пер с англ., М., 1970, Гельфер Я М., История и методология термодинамики и статистической физики, 2 изд., М., 1981 Хейвуд Р Термодинамика равновесных процессов, пер. с англ., М., 1983, Alberty R A., Physical chemistry, 7 ed., N Y., 1987

Г П Гладышев.

ПЕРЕАЛКИЛИ́РОВАНИЕ (трансалкилирование), миграция алкильной группы из молекулы одного органического соединения в другое или замена одной алкильной группы на другую

Обычно термин «П.» употребляют для обозначения межмол обмена алкильных групп в алкилбензолах в присут. катализаторов ($AlCl_3$, BF_3 или др. к-ты Льюиса), протекающего через промежут. образование карбкатионов. Процессы П. часто сопутствуют р-ции Фриделя – Крафтса и обусловлены ее обратимостью (см. *Алкилирование, Фриделя – Крафтса реакция*) Пром. применение П. находит гл. обр. при получении этилбензола из бензола и полиэтилбензолов (побочных продуктов этилирования бензола). В случае моноалкилбензолов в присут. катализаторов может происходить диспропорционирование с образованием бензола и *м*-диалкилбензолов. При этом П. обычно не сопровождается изомеризацией боковой цепи; напр., нагревание бутилбензола в присут. $AlCl_3$ приводит к смеси бензола и дибутилбензолов (содержание *м*-изомера 90%).

К др типу р-ций относятся П. онневых солей. Напр., соли тетраалкиламмония способны переносить алкильную группу в молекулу алкилгалогенидов в результате последоват. обратимых процессов разложения и нуклеоф. замещения, а соли триалкидоксония, обладающие сильными алкилирующими св-вами, переносят алкильную группу в молекулу простого эфира:

$$(CH_3)_4\overset{+}{N}Cl^- + C_2H_5Cl \rightleftarrows [(CH_3)_3N + CH_3Cl + C_2H_5Cl] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (CH_3)_3C_2H_5\overset{+}{N}Cl^- + CH_3Cl$$

$$(C_2H_5)_3O^+BF_4^- + (CH_3)_2O \rightleftarrows [(C_2H_5)^+BF_4^- + (C_2H_5)_2O +$$
$$+ (CH_3)_2O] \rightleftarrows (CH_3)_2C_2H_5O^+BF_4^- + (C_2H_5)_2O$$

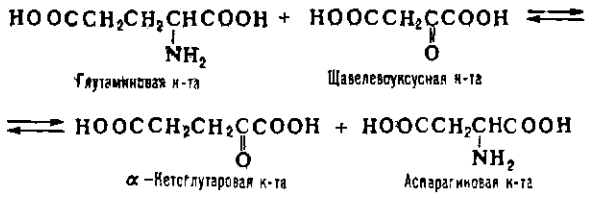
П применяется в пром-сти, в частности для получения этилбензола, высших алкилбензолов, ПАВ и др.

Лит Фьюзон Р., Реакции органических соединений пер с англ., М., 1966, с 81 Сигэру О., Химия органических соединений, пер с япон., М., 1975, с 248; Общая органическая химия, пер с англ., т 2, М., 1982, с 310

Е Н. Гордеев.

ПЕРЕАМИНИ́РОВАНИЕ (трансаминирование), обратимый перенос аминогруппы из молекулы одного орг. соед. в молекулу другого.

Наиб. роль П. играет в биохимии в процессах метаболизма азотистых оснований в тканях животных и растений. Заключается в переносе аминогруппы от молекулы α-аминокислоты в молекулу α-кетокислоты, как правило с участием ферментов – аминотрансфераз (трансаминаз), напр. по р-ции:

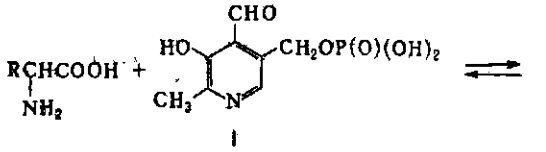


Глутаминовая к-та — Щавелевоуксусная к-та

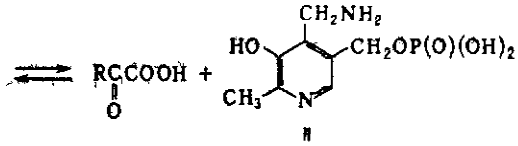
α-Кетоглутаровая к-та — Аспарагиновая к-та

В живых организмах на р-циях такого типа основываются синтез и диссимиляция аминокислот.

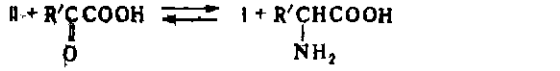
Аминотрансферазы (более 50 разновидностей) содержат в качестве кофермента производные витамина B_6 – пиридоксаль-5′-фосфат (ф-ла I) и пиридоксамин-5′-фосфат (II). В основе каталитич. активности пиридоксаль-5′-фосфата лежит способность его формильной группы образовывать с аминокислотами шиффовы основания, легко гидролизующиеся до пиридоксамин-5′-фосфата и α-кетокислоты. Общая схема П. с участием этих ферментов представляет собой сумму двух полуреакций:



I



II



А. Е. Браунштейн и М. М. Шемякин в 1953 сформулировали общий механизм П. в биол. системах, состоящий из ряда промежут. стадий. Подробно механизм П. под действием аминотрансфераз рассмотрен в ст. *Аспартатаминотрансфераза*.

Нарушение нормального течения П. в организме наблюдается при патологич. состояниях, напр. при инфаркте миокарда, заболеваниях печени. Контроль концентрации аминотрансфераз используется в этих случаях как ср-во диагностики. П. в организме подавляется противотуберкулезными лек. ср-вами (изониазидом, циклосерином и др.), а также при B_6-авитаминозе.

П. аминокислот может происходить и вне клетки в присут. пиридоксаль-5′-фосфата, однако скорость р-ции в 10^6 раз меньше. Специфичность действия определяется пространств. структурой субстрата, положением ионогенных групп белка, осуществляющих кислотно-основной катализ, и геометрией связывания субстрата.

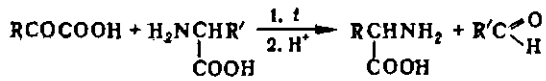
В орг. химии примером П. может служить обмен одной аминогруппы в молекуле на другую при р-ции с аминами:

$$Z{-}NRR' + HNR_2'' \rightleftarrows Z{-}NR_2'' + HNRR'$$

Z = C, Si, P, Sn, B и др.

Сдвиг равновесия определяется разностью основностей исходных аминов и продуктов р-ции, а также соотношением концентраций реагентов. Проводят р-ции при повыш. т-ре в присут. катализаторов (к-ты, основания, нек-рые металлы или их оксиды) или без них; протекает обычно по механизму S_N2. Каталитическое П. в зависимости от агрегатного состояния катализатора осуществляют в жидкой фазе под давлением или в газовой фазе.

К П. относят также превращ. α-кетокислоты в α-аминокислоту при нагр. с др. аминокислотой в водном р-ре (р-ция Хербста – Энгеля):



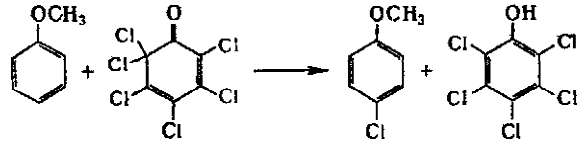
Лит. Геллер Б. А., «Успехи химии», 1978, т. 47, в. 3, с. 537–56; Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1980, с. 209–32; Браунштейн А. Е., Процессы и ферменты клеточного метаболизма. Сб. статей, М., 1987; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1988, с. 150.

М. В. Шиманская

ПЕРЕГАЛОГЕНИ́РОВАНИЕ (перегалоидирование, трансгалогенирование), замещение в молекуле орг. соед. атома одного галогена на атом др. галогена или перенос атомов галогена из одного орг. соед. в другое.

В первом случае реагентами обычно служат неорг. галогениды, напр. NaI при замене атомов Cl или Br на атом I в алифатич. галогензамещенных соед. (см. *Финкельштейна реакция*). Особое значение П. имеет для получения фторзамещенных соед.; при этом в случае полигалогензамещенных соед. в качестве реагентов используют, напр., SF_4, а также SbF_3 (р-ция Свартса), в случае эфиров галогенуксусных к-т для замены атомов Cl или Br используют KF (р-ция Гришкевича-Трохимовского – Мак-Комби).

Процесс переноса атомов галогена из одного орг. соед. в другое может включать разрыв как связей галогена с гетероатомом, напр. при бромировании N-бромсукцинимидом, так и связей C—Hal:



П. часто используют для введения атомов галогена в орг. соед. (см. *Галогенирование*).

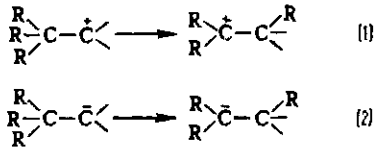
Л. И. Беленький

ПЕРЕГО́НКА, то же, что *дистилляция*.

ПЕРЕГРУППИРО́ВКИ МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ, хим. р-ции, в результате к-рых происходит изменение взаимного расположения атомов в молекуле, места кратных связей и их кратности; могут осуществляться с сохранением атомного состава молекулы (изомеризация) или с его изменением.

Все П. м. делятся на два осн. типа: 1) межмолекулярные, когда мигрирующая группа атомов или атом (сокращенно – группа) полностью отделяется от молекулы и может присоединяться к к.-л. атому др. такой же молекулы; 2) внутримолекулярные, когда мигрирующая группа переходит от одного атома к другому в одной и той же молекуле. П. м., в результате к-рых образуются молекулы, идентичные исходным, наз. вырожденными.

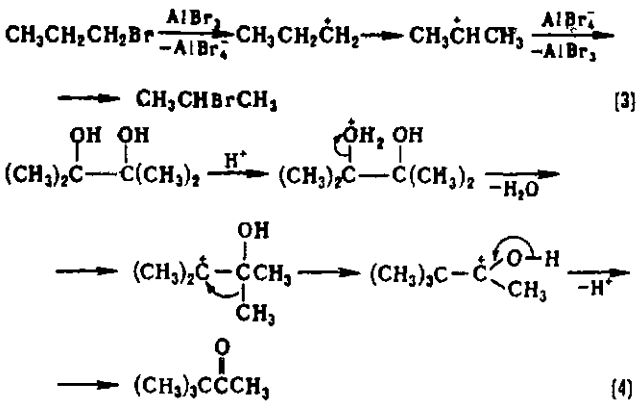
П. м., в ходе к-рых происходит внутримол. миграция группы со своей парой электронов к электронодефицитному центру, наз. нуклеофильными или анионотропными (р-ция 1), а при миграции к углеродному атому, содержащему неподеленную пару электронов, – электрофильными или катионотропными (2), напр.:



П. м. с миграцией групп с неспареным электроном относятся к свободнорадикальным.

Механизм нуклеофильных П. м. включает три стадии: 1) образование системы с секстетом электронов (карбкатион или нитрен), 2) миграция группы (наиб. распространены 1,2-сдвиги, когда миграция идет к соседнему атому); 3) стабилизация молекулы путем взаимод. с нуклеофилом (П. м. с замещением) или отщепление атома H или др. группы (П. м.

с элиминированием). Примеры нуклеофильных П. м.– *Вагнера–Меервейна перегруппировка* (3), пинаколиновая перегруппировка (4), *Демьянова перегруппировка*, *Курциуса реакция*:



[3]

[4]

Механизм электрофильных П. м. (эти перегруппировки более редки) включает образование карбониона (или др. отрицат. иона), к к-рому мигрирует группа без своих электронов (5):

$$Ph_3CCH_2Cl \xrightarrow{Na} Ph_3C\dot{C}H_2 \rightarrow Ph_2CHCH_2Ph \qquad (5)$$

Свободнорадикальные 1,2-перегруппировки осуществляются в результате генерирования своб радикала, миграции группы с неспареным электроном, стабилизации вновь образующегося своб радикала. Мигрировать могут арильная- (6), винильная- или ацетоксигруппа, галогены (7), напр.:

$$PhC(CH_3)_2CH_2CHO \xrightarrow{(CH_3)_3COOC(CH_3)_3} PhC(CH_3)_2\dot{C}H_2 \rightarrow$$

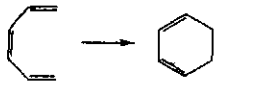
$$\rightarrow \dot{C}(CH_3)_2CH_2Ph \rightarrow HC(CH_3)_2CH_2Ph \qquad (6)$$

$$CCl_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br} CCl_3\dot{C}HCH_2Br \rightarrow \dot{C}Cl_2CHClCH_2Br \xrightarrow{Br_2}$$

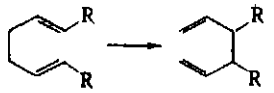
$$\rightarrow BrCCl_2CHClCH_2Br \qquad (7)$$

Миграция галогена осуществляется через переходное состояние, в к-ром неспаренный электрон расположен на его вакантной *d*-орбитали

Важный тип перегруппировок составляют широко распространенные *электроциклические реакции* (8) и *сигматропные перегруппировки* (9), напр.:



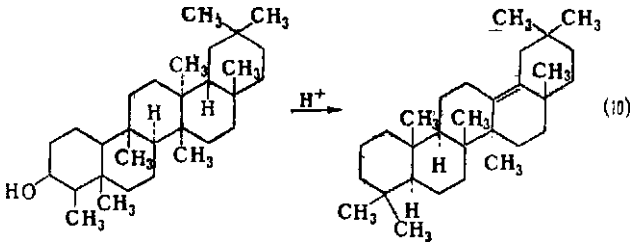
(8)



(9)

Эти превращ. осуществляются как согласованные процессы и подчиняются *Вудворда–Хоффмана правилам*.

В нек-рых случаях в одной молекуле могут происходить одновременно или в быстрой последовательности неск перегруппировок. Так, в кислой среде из тритерпена 3β-фриделанола в результате дегидратации и семи 1,2-сдвигов образуется 13(18)-олеанен (10):



(10)

Лит. Темникова Т. И., Семенова С. Н., Молекулярные перегруппировки в органической химии, Л., 1983; Марч Дж., Органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1988, с. 109–258; Mayo P. de (ed.), Rearrangements in ground and excited states, v. 1–3, N. Y., 1980

А. В. Анисимов

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ, способ получения однородных смесей и(или) интенсификации тепло- и массообмена в хим. аппаратуре. В соответствии с агрегатным состоянием в-в или материалов различают П. жидких сред, к-рому посвящена данная статья, и П. твердых сыпучих материалов (см. *Смешение*). П. производится преим. в емкостных аппаратах с перемешивающими устройствами (обычно мешалками). Процесс заключается в распределении растворенных в-в, взвешенных частиц и теплоты, а также в диспергировании капель и пузырьков в жидкости путем приведения ее в вынужденное движение. При этом возникает циркуляц. течение жидкости по окружности и(или) в меридиональном направлении, сопровождающееся появлением напряжений сдвига. Характер и интенсивность П. зависят от конструкций аппаратов и мешалок.

Способы П. и устройство аппаратов. Наиб. распространено механическое П., осуществляемое с помощью вращающихся мешалок в вертикальных цилиндрич. аппаратах (рис. 1) объемом от 10 дм^3 до 50 м^3 (иногда до 2000 м^3 и

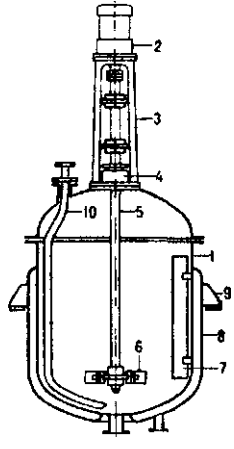


Рис. 1. Аппарат с мешалкой: 1 – корпус; 2 – мотор-редуктор; 3 – стойка; 4 – уплотнение; 5 – вал; 6 – мешалка; 7 – отражат. перегородка; 8 – рубашка; 9 – опора-лапа; 10 – труба для передавливания смеси.

более). Аппараты изготовлены, как правило, из углеродистых, низколегированных, Ni- и Mg-содержащих сталей (в т. ч. двуслойных), реже – из чугуна или Ti и его сплавов; для защиты деталей от коррозии применяют также стеклоэмалевые покрытия, гуммирование, футеровку керамич. плитками или полимерными пленками. Аппараты для работы при атм. давлении снабжены плоскими днищами и крышками, под давлением или в вакууме (для давлений до 0,6 МПа выпускаются серийно, до 4 МПа и более, иногда до 100–200 МПа – по спец. разработкам) – эллиптическими. Для нагревания или охлаждения жидкостей при давлении теплоносителя до 0,4 МПа служат приварные рубашки, при более высоких давлениях – рубашки из полутруб либо внутр. змеевики, теплоносители – вода, водяной пар, высокотемпературные орг. жидкости, напр. смесь дифенил – дифениловый эфир, используется также электроподогрев.

ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Мешалки							Коэф. расчетных ф-л						
Тип	Число лопастей	Соотношения размеров $\frac{h}{d_м}$	$\frac{b}{d_м}$	$\frac{D}{d_м}$	Область применения	Наличие (+) или отсутствие (−) внутр. устройств	K_N	K_n	K_b	K_q	A	K_s	K_s
Турбинная	6	0,2	0,25	3	Турбулентный режим ($Re_м \geqslant 1000$)	−	1,0	2,0	12	0,03	–	0,33	0,22
						+	5,5	1	–	1,8		6,0	
Трехлопастная	3	0,2	0,5	3		−	0,25	1,5	8	0,03	–	0,33	0,15
						+	0,4	1	–	1,8		6,0	
Фрезерная	18	0,05	0,1	3–5		−	0,5	1,8	10	0,02	–	0,33	0,16
						+	1,0	1,0	–	1,1		6,0	
Якорная (рамная)	2	0,8	0,1	1,15	Переходный режим ($100 \leqslant Re_м \leqslant 1000$)	–	$\frac{210}{Re_м}$	2,5	12	0,033	18	15	0,07
Ленточная	2	1	0,1	1,1	Ламинарный режим ($Re_м \leqslant 100$)	–	$\frac{230}{Re_м}$	1,0	–	0,3	12	7	–
Шнековая	1	1	–	1,75		–	$\frac{90}{Re_м}$	1,0	–	0,1	11	7	–

Для видоизменения структуры потоков с созданием гл. обр. меридиональной циркуляции жидкости и исключения образования воронок в стальных аппаратах устанавливают отражат. перегородки, в аппаратах с неметаллич. покрытиями – отражатели из сплющенных труб. В произ-вах особо чистых в-в и мед. препаратов внутр. пов-сть аппаратов в ряде случаев полируют. Конструкции наиб. часто применяемых мешалок показаны на рис. 2, области их использования, соотношения осн. размеров и др. данные, необходимые для расчетов, приведены в таблице.

Приводом мешалок служит обычно редуктор, соединенный с электродвигателем (мотор-редуктор) и размещенный на стойке, к-рая устанавливается на крышке аппарата. Мощность приводов стандартных аппаратов 0,75–55 кВт; частота вращения мешалок 0,4–4 $с^{-1}$, при необходимости ее плавного регулирования в пределах 0,15–1,5 $с^{-1}$ используют моторы-вариаторы мощностью 1,5–8,5 кВт. Герметизация валов при давлениях выше 0,6 МПа, а также при П. токсичных, взрыво- и пожароопасных в-в осуществляется торцевыми уплотнениями, в менее ответств. случаях – сальниками. Надежная работа уплотнений обеспечивается подачей смазывающей или уплотняющей жидкости (вода, масло, глицерин и др.). П. нетоксичных, взрыво- и пожаробезопасных жидкостей в открытых аппаратах объемом от 40 $дм^3$ до 10 $м^3$ производится переносными мешалками, устанавливаемыми на корпусе аппарата посредством струбцин либо на штативах с подъемником. В пром-сти миниер. удобрений, при переработке горнохим. сырья и т. п. применяют открытые резервуары объемом 200–2500 $м^3$ с тихоходными перемешивающими устройствами мощностью до 160 кВт. Для П. в сооружениях еще бо́льших размеров (напр., при очистке сточных вод) используют перемешивающие устройства, размещаемые на понтонах.

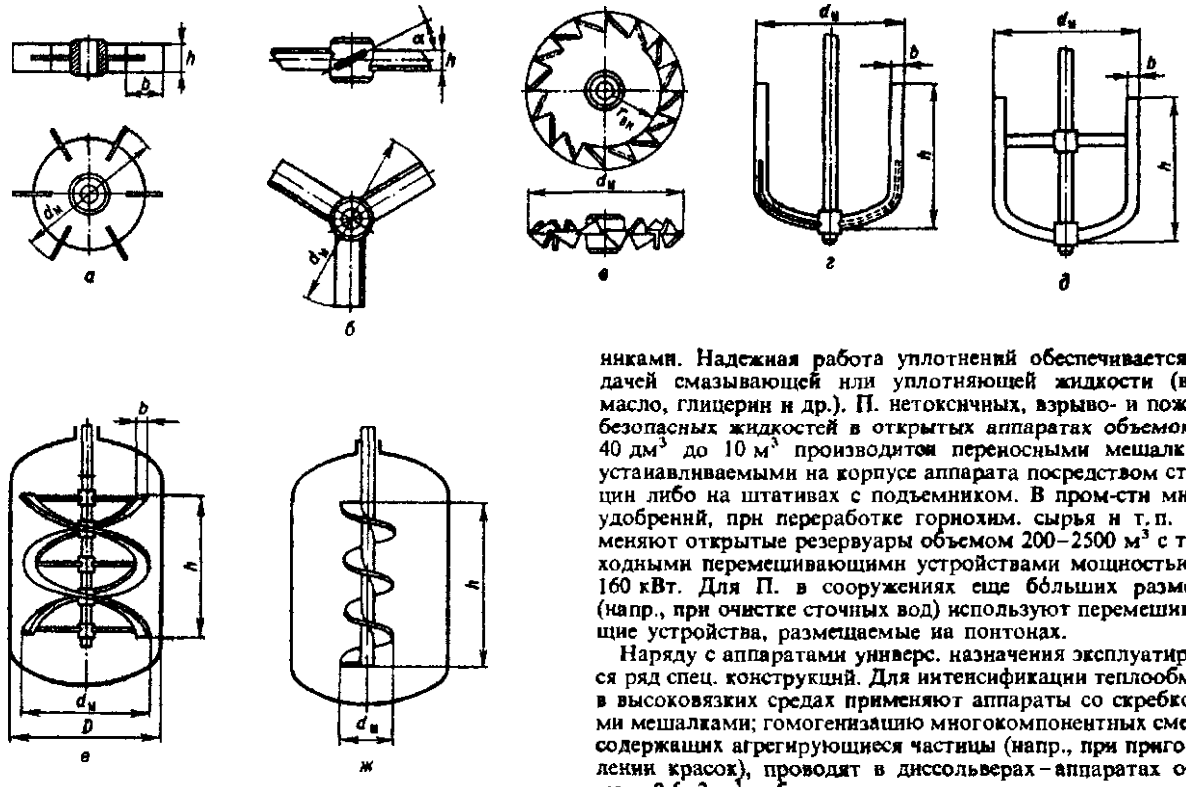


Рис. 2. Конструкции мешалок: *а* – турбинная; *б* – трехлопастная; *в* – фрезерная; *г* – якорная; *д* – рамная; *е* – ленточная; *ж* – шнековая.

Наряду с аппаратами универс. назначения эксплуатируется ряд спец. конструкций. Для интенсификации теплообмена в высоковязких средах применяют аппараты со скребковыми мешалками; гомогенизацию многокомпонентных смесей, содержащих агрегирующиеся частицы (напр., при приготовлении красок), проводят в диссольверах – аппаратах объемом 0,5–2 $м^3$ с быстроходными мешалками и приводами мощностью до 90 кВт; для полной герметизации аппаратов

при обработке особо опасных в-в используют приводы с экранирующей гильзой или магн. муфтами.

Кроме механического П. вращающимися мешалками применяют и др. способы. Напр., в процессах микробиол. синтеза, когда по технол. условиям жидкость взаимод. с большим кол-вом газа, П. осуществляется самим газом (пневматическое П.) путем его подвода в циркуляционную трубу (газлифтное П.) или распределения по сечению аппарата с помощью барботеров (барботажное П.). Смеси взаимно р-римых жидкостей приготовляют в непрерывно действующих смесителях, выполненных в виде элементов трубопроводов с турбулизирующими вставками. П. производится также посредством струй жидкости, вводимых в аппарат со скоростью 6–12 м/с непрерывно или пульсациями (струйное П.), вибрационных мешалок–перфориров. пластин, совершающих возвратно-поступат. движение с частотой 10–100 $с^{-1}$ (вибрационное П.). Конкурентоспособность этих способов П. по сравнению с механическим пока не подтверждена.

Проектирование, расчет и выбор аппаратов. Интенсивность П., достаточная для проведения технол. процессов, достигается на практике обычно при использовании типовых аппаратов с перемешивающими устройствами, выбираемых по техн. каталогам. Стоимость таких аппаратов и трудоемкость их обслуживания, как правило, в 2–3 раза ниже, а надежность – в 1,5–3 раза выше, чем аппаратов, изготовляемых по спец. разработкам. Если же проектирование необходимо, его целесообразно производить с макс. применением стандартных узлов для обеспечения высокой надежности оборудования.

Механическое П. изучено сравнительно полно: имеются методики и мат. модели, отражающие физ. механизм процесса и позволяющие осуществлять расчеты гидродинамики, теплообмена и массообмена со взвешенными частицами и др. с учетом св-в среды, конструкций мешалок и размеров аппаратов; созданы системы автоматизир. расчета и оптим. выбора оборудования из каталогов. Менее разработаны, однако, проблемы диспергирования капель и пузырьков в жидкости, массообмена в системах жидкость–жидкость и газ–жидкость, а также выравнивания концентраций перемешиваемых в-в в микроскопич. объемах (микроперемешивание). При оценочных расчетах П. применительно к условиям, приведенным в таблице, можно пользоваться представленными ниже ф-лами.

Мощность мешалок и приводов. Расчет мощности (Вт), потребляемой на П., производится по ф-ле:

$$N = K_N \rho n^3 d_м^5, \qquad (1)$$

где ρ – плотность перемешиваемой среды (кг/$м^3$), n – частота вращения ($с^{-1}$) мешалки, $d_м$ – ее диаметр (м). Коэф. K_N при турбулентном режиме изменяется мало, при ламинарном режиме зависит от числа Рейнольдса для П. $Re_м = nd_м^2/\nu$, где ν – кинематич. вязкость среды ($м^2$/с). Для неньютоновских жидкостей $\nu = K/(\rho\gamma^{1-m})$, где K и m – константы, определяемые св-вами среды, $\gamma = An$ (A – константа) – скорость сдвига при обтекании лопастей ($с^{-1}$). Мощность привода мешалки (Вт) выбирается с учетом его кпд (ок. 0,8) и кратковрем. повышения мощности в период пуска: $N_{пр} = 1{,}25\,K_п N$, где $K_п$ – коэффициент.

Скорость и циркуляц. расход жидкости при турбулентном режиме. В аппаратах без неподвижных внутр. устройств реализуется преим. окружное течение. Для турбиных мешалок скорость жидкости (м/с) уменьшается в направлении к стенке аппарата в пределах $(0{,}5-0{,}15)\,nd_м$, для трехлопастных – $(0{,}3-0{,}1)\,nd_м$, для рамных – $(0{,}5-0{,}2)\,nd_м$. При этом образуется воронка глубиной (м)

$$h_в = K_в n^2 d_м^2/2g, \qquad (2)$$

где g – ускорение своб. падения (м/$с^2$), $K_в$ – коэффициент. Для нормальной работы аппарата расстояние между пов-стью жидкости и мешалкой должно быть не менее $h_в$. В аппаратах с отражат. перегородками, отражателями и внутр. змеевиками наблюдается, как правило, меридиональное течение, и воронка не образуется. В аппаратах с мешалками циркуляц. расход жидкости ($м^3$/с)

$$q = K_q n d_м^3, \qquad (3)$$

где K_q – коэф.; среднее значение коэф. турбулентной диффузии ($м^2$/с)

$$D_т = K_т n d_м^2, \qquad (4)$$

где $K_т$ – константа.

П. и теплообмен. Коэф. теплоотдачи [Вт/($м^2 \cdot$ град)] от перемешиваемой среды к стенке аппарата при турбулентном режиме определяется по ф-ле:

$$\alpha = [0{,}267\rho C_p (N/\rho V)^{0.25}]/\mathrm{Pr}^{0.75}, \qquad (5)$$

где C_p – теплоемкость среды [Дж/(кг · град)], $\mathrm{Pr} = \nu\rho C_p/\lambda$ – число Прандтля, λ – теплопроводность среды [Вт/(м · град)], V – объем жидкости ($м^3$).

П. взаимно р-римых жидкостей проводят в аппаратах с мешалками всех типов. Время ($с$) выравнивания концентраций перемешиваемых в-в $\tau = K_т V/q$, где $K_т$ – коэффициент.

П. и массообмен в гетерог. и гомог. системах. В первом случае при разности плотностей дисперсной и сплошной фаз $(\rho_д - \rho_с) < 0$ П. осуществляют в аппаратах с отражат. перегородками; при $(\rho_д - \rho_с) > 0$ экономичнее аппараты без неподвижных внутр. устройств. При П. взаимно нерастворимых жидкостей в отсутствие ПАВ средний диаметр капель (м)

$$d_к \approx 1{,}05 \cdot (N/\rho V)^{-0.4} (\sigma/\rho)^{0.6} \varphi^{0.5}, \qquad (6)$$

где σ – коэф. поверхностного натяжения (Н/м), φ – объемная концентрация дисперсной фазы; в обычных условиях $d_к \approx 0{,}4-1$ мм. Равномерное распределение взвешенных частиц или капель в аппарате достигается при $D_т \geqslant 3Hw$, где H – высота заполнения аппарата (м), w – скорость осаждения (всплывания) частиц (м/с). Условие распределения частиц при ламинарном режиме: $q \geqslant 10 d_{ап}^2 w$, где $d_{ап}$ – диаметр аппарата (м). Наиб. размер частиц при П. суспензий не должен превышать 1–2 мм. Коэф. массопередачи (м/с) от перемешиваемой жидкости к взвешенным частицам рассчитывается по ф-ле:

$$\beta = 0{,}267\,(N\nu/\rho V)^{0.25} \mathrm{Sc}^{-0.75}, \qquad (7)$$

где $\mathrm{Sc} = \nu/D_м$ – число Шмидта, $D_м$ – коэф. диффузии ($м^2$/с). Обычно $\beta \approx 5 \cdot 10^{-5}$, для капель $\beta = (1-2) \cdot 10^{-4}$ м/с.

При П. в системах газ–жидкость расход газа ($м^3$/с) не должен превышать значения $Q = 0{,}15 n d_м^3$. При $N/\rho V = 1-3$ кВт/кг и $4Q/\pi d^2 = 0{,}001-0{,}005$ м/с уд. газосодержание смеси в аппарате

$$\varkappa \approx \sqrt{(N/\rho V)(4Q/\pi d^2)}. \qquad (8)$$

Средний диаметр пузырьков газа (м)

$$d_п \approx 4{,}15\,(\sigma/\rho)^{0.6} (N/\rho V)^{-0.4} \varkappa^{0.5} + 9 \cdot 10^{-4}. \qquad (9)$$

Для расчета массообмена между газом и жидкостью обычно используют объемный коэф. массопередачи ($с^{-1}$)

$$\beta_{об} = \beta f_{уд} = 3{,}8\ \ 10^4 (N/V)^{0.44} D_м^{0.5} (V)^{-0.15} \varkappa^{0.67}, \qquad (10)$$

где $f_{уд}$ – уд. пов-сть контакта фаз ($м^2$).

При проведении в реакторах гетерог. р-ций, скорость к-рых лимитируется массообменом, интенсификация П. приводит к повышению скорости превращения. При осуществлении гомог. р-ций П. способствует распределению концентраций и т-ры, приближающемуся к равномерному (идеальное П.). Степень близости к нему определяется отношением среднего времени пребывания среды в реакторе к времени выравнивания концентраций; это отношение принимается равным 10 и более и увеличивается с повышением скорости р-ции, ее порядка и теплового эффекта.

В лаб. практике применяют в осн. те же способы П., что и в пром-сти. Наиб. предпочтительно механическое П. при относительно высокой регулируемой частоте вращения мешалок. Для П. в открытых сосудах из стали и др. материалов обычно используют стеклянные и металлич. (большие кол-ва жидкости, вязкие среды, тяжелые осадки, напр. цинковая пыль или амальгама Na) мешалки разл. формы; частота вращения 5–125 $с^{-1}$, потребляемая мощность до 60 Вт. Мешалки приводятся во вращение от электрич. и воздушных пневмоприводов, а также от водяных турбинок (при работе с легковоспламеняющимися жидкостями, напр. CS_2 или эфиром). П. в открытых либо закрытых стеклянных сосудах осуществляют часто с помощью электромагн. мешалок. Принцип функционирования этих мешалок основан на том, что укрепленный на оси вертикально расположенного мотора электромагнит при вращении с частотой до 24 $с^{-1}$ приводит в движение якорь из мягкого Fe. Последний помещают в графитовую, стеклянную или полимерную ампулу, к-рую запаивают и помещают на дно смесителя. Электромагн. мешалки применяют для П. маловязких жидкостей (при гидрировании, электролизе, титровании и т. д.), при работе в глубоком вакууме и др. При необходимости изолировать реакц. смесь от действия воды и воздуха, а также для предотвращения утечки летучих в-в мешалки герметизируют резиновыми или корковыми пробками, жидкостными затворами (ртутными или глицериновыми), цилиндрич. стеклянными шлифами.

При приготовлении р-ров, взбалтывании смесей, П. содержимого бутылей, колб и т. п., встряхивании делительных воронок, пробирок и пипеток используют разл. вибрационные и встряхивающие устройства. Для исследований при высоких давлениях П. легкотекучих сред в малоинтенсивных режимах обеспечивается в автоклавах-качалках или вращающихся автоклавах в случае заполнения их жидкостью на 50–60%.

Лит.: Вертикальные стальные сварные аппараты с перемешивающими устройствами. Каталог, М., 1978; Васильцов Э. А., Ушаков В. Г., Аппараты для перемешивания жидких сред, Л., 1979; Брагинский Л. Н., Бегачев В. И., Барабаш В. И., Перемешивание в жидких средах, М., 1984. *Л. Н. Брагинский.*

ПЕРЕНАПРЯЖЕ́НИЕ ЭЛЕКТРОХИМИ́ЧЕСКОЕ, см. *Поляризация.*

ПЕРЕНИТРИЛИ́РОВАНИЕ (перецианирование), взаимный обмен групп CN и COOH при взаимод. нитрилов с карбоновыми к-тами:

$$RCN + R'COOH \rightleftarrows R'CN + RCOOH$$

В р-цию вступают алифатич. и ароматич. карбоновые и неск-рые дикарбоновые к-ты и их нитрилы.

П. обычно проводят нагреванием исходных в-в в присут. катализатора (напр., *п*-толуолсульфокислоты, H_3PO_4), иногда с одноврем. отгонкой образующегося более легколетучего соед.; выход 70–95%.

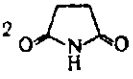
Р-ция обратима; ускоряется при повышении электроотрицательности радикала R′ по сравнению с R, увеличении т-ры, при наличии избытка одного из реагентов. Механизм р-ции включает образование промежут. иминов:

$$RCN + R'COOH \overset{HA}{\rightleftarrows} [R'COOC(R)=NH] \overset{HA}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows R'CONHCOR \overset{HA}{\rightleftarrows} [R'C(=NH)-OOCR] \rightleftarrows R'CN + RCOOH$$

Дикарбоновые к-ты (и их нитрилы), содержащие группы CN и COOH в положениях 1,2 и 1,3, в условиях П. образуют циклич. имиды, напр.:

$$NC(CH_2)_2CN + HOOC(CH_2)_2COOH \longrightarrow 2$$



В лаб. и пром. практике П.–удобный метод синтеза труднодоступных нитрилов. Так, из ацетонитрила и адипиновой к-ты получают адиподинитрил, из терефталодинитрила и адициновой к-ты–адиподинитрил и терефталевую к-ту.

Лит.: Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972. *С. К. Смирнов.*

ПЕРЕНО́СА ПРОЦЕ́ССЫ, необратимые процессы пространств. переноса массы, импульса, энергии или др. Причины этих процессов – пространств. неоднородности состава, скорости движения частиц системы, т-ры. Перенос происходит в направлении, обратном градиенту концентрации, т-ры или др., что приближает систему к равновесию.

П. п. в покоящейся среде осуществляются только в результате хаотич. движения молекул (мол. перенос). В текущих средах к этому механизму переноса добавляется конвективный перенос, а при высоких числах Рейнольдса – еще и турбулентный перенос, связанный с хаотич. перемещением вихрей. Общую феноменологич. теорию П. п., применимую к газообразной, жидкой или твердой системе, дает *термодинамика необратимых процессов.*

П. п. при турбулентном режиме движения жидкости в пространстве с учетом молекулярного, конвективного и турбулентного механизмов переноса описывают с помощью выражений (1)–(3) для вектора плотности потока массы j_A, тензора плотности потока импульса несжимаемой ньютоновской жидкости Π_{ik} [жидкость считается несжимаемой, если число Маха не превышает величину 0,14; в противном случае необходимы поправки, приводящие к появлению дополнит. членов в ур-нии (2)] и вектора плотности потока теплоты q:

$$j_A = -\rho D \nabla \langle C_A \rangle + \rho \langle v \rangle \langle C_A \rangle + \rho \langle v' C_A' \rangle, \qquad (1)$$

$$\Pi_{ik} = -\nu\rho\left(\frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial x_k} + \frac{\partial \langle v_k \rangle}{\partial x_i}\right) + \langle p \rangle \delta_{ik} + \rho \langle v_i \rangle \langle v_k \rangle + \rho \langle v_i' v_k' \rangle, \qquad (2)$$

$$q = -a\nabla(\rho C_p T) + \rho C_p \langle v \rangle \langle T \rangle + \rho C_p \langle v' T' \rangle, \qquad (3)$$

где ρ – плотн. жидкости; C_A, v, T – мгновенные значения соотв. концентрации компонента А в смеси, вектора скорости и т-ры; C_A', v', T' – их пульсац. составляющие; $C_A = \rho_A/\rho$; ρ_A – объемная массовая концентрация компонента А; v_i, v_k – компоненты мгновенного значения скорости в прямоугольных декартовых координатах; v_i', v_k' – компоненты пульсац. значений скорости; D, ν и a – коэффициенты соотв. мол. диффузии, кинематич. вязкости и температуропроводности; p – мгновенное значение давления; C_p – теплоемкость при постоянном давлении; x_i, x_k – координаты прямоугольной декартовой системы координат; i, k = 1, 2, 3 – индексы координат и компонент скорости; $\langle\ \rangle$ – оператор осреднения переменных величин по времени в рассматриваемой точке пространства; $\nabla = i_1\frac{\partial}{\partial x_1} + i_2\frac{\partial}{\partial x_2} + i_3\frac{\partial}{\partial x_3}$ – оператор набла; i_1, i_2, i_3 – направляющие орты прямоугольной декартовой системы координат (единичные векторы); $\delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k \\ 0, i \neq k \end{cases}$ – дельта-символ Кронекера.

Составляющие плотностей потоков массы, импульса и теплоты в ур-ниях (1)–(3) описываются выражениями (4) – при молекулярном, (5) – при конвективном и (6) – при турбулентном механизмах переноса:

$$j_A^M = -\rho D \nabla \langle C_A \rangle; \quad \Pi_{ik}^M = -\nu\rho\left(\frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial x_k} + \frac{\partial \langle v_k \rangle}{\partial x_i}\right);$$

$$q^M = a\nabla(\rho C_p T), \qquad (4)$$

$$j_A^K = \rho \langle v \rangle \langle C_A \rangle; \quad \Pi_{ik}^K = \langle p \rangle \delta_{ik} + \rho \langle v_i \rangle \langle v_k \rangle;$$

$$q^K = \rho C_p \langle v \rangle \langle T \rangle, \qquad (5)$$

$$j_A^T = \rho \langle v' C_A' \rangle; \quad \Pi_{ik}^T = \rho \langle v_i' v_k' \rangle; \quad q^T = \rho C_p \langle v' T' \rangle. \qquad (6)$$

При ламинарном режиме течения: $C_A' = v' = T' = 0$ и в приведенных выше ур-ниях осредненные по времени значения переменных приобретают смысл мгновенных ве-

личии; поэтому в ур-ниях (1)–(3) следует принять $\langle C_A \rangle = C_A$, $\langle \rho \rangle = \rho$, $\langle T \rangle = T$ и опустить составляющие (6).

В покоящейся среде конвективный механизм переноса отсутствует, поэтому при постоянном значении ρ получают ур-ния, дающие трехмерную формулировку закона Фика и ур-ния Фурье:

$$j_A^M = -D\nabla\rho_A; \quad q^M = -a\nabla(\rho C_p T). \qquad (7)$$

Из ур-ний (7) видно, что перенос массы (диффузия) происходит при наличии в системе градиента концентрации, а перенос теплоты (теплопроводность) – вследствие градиента т-ры. Строго говоря, движущей силой диффузии является градиент хим. потенциала, к-рый лишь вблизи положения равновесия приводится к градиенту концентрации, фигурирующему в ур-нии закона Фика. Однако практич. необходимость выражать диффузионный поток через градиент хим. потенциала (что существенно усложняет задачу) возникает лишь в спец. случаях, напр. при расчете процесса вблизи критич. точки. Законы Фика и Фурье не учитывают взаимное влияние потоков при переносе массы и теплоты (перекрестные процессы).

При существ. градиентах т-ры и давления (последнее м. б. вызвано, напр., внеш. полем) необходим учет дополнит. потока массы вследствие градиентов т-ры (термодиффузия) и градиентов давления (бародиффузия), а также учет дополнит. потока теплоты, вызванного переносом массы. При определенных условиях для перекрестных потоков выполняется теорема Онсагера.

Составляющая тензора Π_{ik}^M в ур-нии (4), для к-рой при ламинарном режиме течения принимают $\langle v_i \rangle = v_i$, $\langle v_k \rangle = v_k$, получила назв. вязкого тензора напряжений.

Особенно простой вид принимают ур-ния (4) для одномерных систем. Напр., плотность мол. потока импульса при течении с градиентом скорости $v_x = f(y)$, $v_y = v_z = 0$ выражают в виде закона вязкого течения Ньютона:

$$\Pi_{xy}^M = -\nu\frac{d(\rho v_x)}{dy}. \qquad (8)$$

Аналогичные соотношения имеют место для плотностей одномерных потоков массы и теплоты. В случаях двух- и трехмерных потоков Π_{ik}^M представляет собой тензор с девятью компонентами, а j_A^M, q^M – векторы с тремя компонентами.

Для неньютоновских жидкостей перенос импульса нельзя описать в виде простого градиентного закона (8). Соотношение между плотностью вязкого потока импульса и градиентом скорости для неньютоновских жидкостей определяют по моделям Шведова – Бингама, Оствальда – Вейля, Эйринга и др.

В настоящее время турбулентные потоки [ур-ние (6)] не м. б. определены теоретич. путем. Согласно гипотезе Буссинеска, между вязким и турбулентным потоками импульса имеется аналогия:

$$\Pi_{xy}^T = -\nu_T\frac{d(\rho\langle v_x\rangle)}{dy}. \qquad (9)$$

Величину ν_T обычно наз. турбулентным коэф. кинематич. вязкости, или вихревой вязкостью. Существуют и др. способы (приближенные) выражения связи плотности турбулентного потока импульса с осредненными характеристиками течения – теория пути перемешивания Прандтля, гипотеза подобия Кармана и др.

Гипотезу Буссинеска используют также при описании процессов турбулентного переноса массы и теплоты; напр., плотность турбулентного потока массы по оси x выражают ур-нием:

$$j_{Ax}^T = -D_T\frac{d\langle\rho_A\rangle}{dx}. \qquad (10)$$

Ур-ния (9) и (10) являются, по существу, определениями коэф. турбулентной диффузии D_T и вязкости. Трудность описания П. п. с помощью коэф. D_T, ν_T и температуропроводности a_T заключается не только в их сложной зависимости от характеристик турбулентного потока, но и в том, что турбулентные потоки не всегда пропорциональны соответствующим градиентам. Достоинством же данного приближенного подхода является непосредств. учет осн. особенности турбулентных течений – аналогии между процессами турбулентного переноса массы, импульса и теплоты, что проявляется в приближенном равенстве $D_T \approx \nu_T \approx a_T$.

Турбулентный перенос вдали от пов-стей, ограничивающих область течения, во много раз превышает молекулярный. Так, напр., у газов $D \sim 10^{-5}$ м^2/с, а значения D_T при течении в трубах находятся в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} м^2/с. Значение отношения D/D_T остается небольшим и при течении жидкостей $\sim 10^{-6}$–10^{-4}.

Гипотезу, согласно к-рой перенос определяется градиентом параметра в рассматриваемой точке пространства в данный момент времени, используют для самых разл. процессов, напр. при описании диффузии в пористых материалах, продольного перемешивания в каналах, заполненных насадкой или зернистым слоем, и т. д. Из этой гипотезы, в частности, следует, что локальные концентрац. возмущения проявляются мгновенно во всех точках системы. Но скорость распространения концентрац. возмущений не м. б. больше средней скорости молекул. Учет конечной скорости переноса массы, импульса или теплоты приводит к релаксац. ур-ниям. В простейшем случае одномерной диффузии в отсутствие хим. превращений связь между плотностью диффузионного потока и градиентом концентрации в системе координат, неподвижной относительно среды, имеет вид:

$$j = -D_e\frac{\partial\langle\rho_A\rangle}{\partial x} - \tau\frac{\partial j}{\partial t}, \qquad (11)$$

где D_e – коэф. эффективной диффузии (при рассмотрении молекулярных П. п. D_e следует заменить на коэф. D); τ – время релаксации диффузионного процесса, характеризующее «память среды»; t – время. По порядку величины τ совпадает со временем своб. пробега диффундирующих частиц. Аналогичные ур-ния м. б. записаны для плотности потока импульса и теплоты.

Необходимым (но недостаточным) условием применимости законов Фика, Фурье и Ньютона является незначительность изменения соответствующей концентрации за время τ или на расстояниях, проходимых движущейся жидкостью за время τ. Для мол. процессов время релаксации чрезвычайно мало ($\sim 10^{-10}$ с), чем, в частности, оправдывается применимость простых градиентных законов. При этом физически несостоятельное допущение о бесконечной скорости распространения возмущений не играет большой роли, т. к. область заметного влияния концентрац. возмущений оказывается ограниченной и распределение концентрации внутри этой области м. б. удовлетворительно описано на основе ур-ний (7) и (8).

Обобщение законов переноса с учетом релаксац. явлений необходимо, напр., для массопереноса в капиллярнопористых телах, турбулентной диффузии при малых временах рассеяния частиц примеси, при наличии быстрых хим. превращений. Особое значение имеет учет релаксац. эффектов при описании продольного перемешивания в хим. аппаратах, обусловленного гидродинамич. неоднородностями разл. масштаба.

Дифференц. ур-ния конвективной диффузии, движения жидкости (ур-ние Навье – Стокса) и переноса тепла получают с помощью выражений (1)–(3) на основании законов сохранения массы и энергии:

$$\rho\frac{\partial\langle C_A\rangle}{\partial t} + div\,j = 0; \quad \rho\frac{\partial\langle v_i\rangle}{\partial t} + \frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial x_k} = 0;$$

$$\rho C_p \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + div\, q = 0.$$

Получающиеся при этом дифференц. ур-ния, дополненные ур-нием неразрывности и соответствующими начальными и граничными условиями, позволяют определять концентрац., скоростные и температурные поля в гомог. системах. П. п. в гетерог. системах рассматривают в механике многофазных сред. О П. п. в электрич. поле см. *Электроперенос.*

Лит., Гроот С., Мазур П., Неравновесная термодинамика, пер. с англ., М., 1964; Голубинский Е. В., Теория процессов переноса, К., 1969; Лыков А. В., Тепломассообмен. Справочник, М., 1972; Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е., Явления переноса, пер. с англ., М., 1974; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теоретическая физика, т. 6. Гидродинамика, 4 изд., М., 1988.
В. В. Дильман.

ПЕРЕНО́СА ЧИ́СЛА, см. *Электропроводность электролитов.*

ПЕРЕХО́ДНОГО СОСТОЯ́НИЯ ТЕО́РИЯ, см. *Активированного комплекса теория.*

ПЕРЕХО́ДНЫЕ ЭЛЕМЕ́НТЫ (переходные металлы), хим. элементы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов периодической системы; являются *d*- и *f*-элементами. Назв. «переходные» связано с тем, что в периодах П. э. вклиниваются между *s*- и *p*-элементами. Всего известно 65 П. э., включая элемент 109 в 7-м периоде; 4-, 5- и 6-й периоды содержат по 10 *d*-элементов, 6-й период включает также 14 *f*-элементов (лантаноиды); в незавершенном 7-м периоде известно 7 *d*-элементов, начиная с Ac, и 14 *f*-элементов (актиноиды). В отличие от *s*- и *p*-элементов, у к-рых заполняются внеш. оболочки (соотв. *ns*- и *np*-оболочки), у П. э. заполняются внутренние $(n-1)d$-оболочки (*d*-элементы) или $(n-2)f$-оболочки (*f*-элементы).

П. э., кроме Fe и Ti, мало распространены в земной коре.

Все П. э.—металлы. Ми. особенности, характерные для *d*-элементов, наблюдаются также и для *f*-элементов, к-рые более похожи на *d*-элементы, чем на *s*- и *p*-элементы. О св-вах *f*-элементов см. *Актиноиды, Редкоземельные элементы.* Св-ва *d*-элементов в виде простых в-в весьма разнообразны; так, среди них имеется наиб. легкоплавкий металл—Hg и наиб. тугоплавкий—W. Как правило, *d*-металлы отличаются высокой энтальпией возгонки, значит. электрич. проводимостью, уникальными магн. св-вами. Химия *d*-элементов во многом отличается от химии *s*- и *p*-элементов, что связано с бо́льшим числом степеней окисления *d*-элементов (напр., Ru проявляет все степени окисления от 0 до +8) и образованием координац. соединений. В отличие от *s*- и *p*-элементов, *d*-элементы имеют много общих черт.

Для каждой декады *d*-элементов наиб. устойчивы электронные конфигурации d^0 (Sc, Y, La), d^5 (Mn, Tc, Re) и d^{10} (Zn, Cd, Hg). По этой причине являются стабильными, напр., Ti^{4+} (d^0), Fe^{3+} (d^5) и Zn^{2+} (d^{10}); напротив, Cr^{2+} и Mn^{3+}, имеющие конфигурацию d^4, нестабильны. Особенности *d*-элементов—большой набор их валентных состояний и, как правило, широкие пределы изменения окислит.-восстановит. и др. св-в. По многообразию валентных состояний *d*-элементы отличаются от всех других, в т. ч. и от *f*-элементов.

В каждой подгруппе св-ва первых элементов (4-го периода) заметно отличаются от св-в остальных, в пределах каждой подгруппы растет устойчивость высших степеней окисления (напр., наиб. стабильные оксиды *d*-элементов VI гр.—Cr_2O_3, MoO_3, WO_3). Для нек-рых *d*-элементов характерно сходство не только по вертикали, но и по горизонтали; так, Fe, Co и Ni более схожи между собой, чем Fe, Ru и Os.

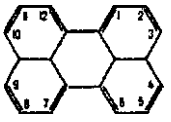
Большинство соед. *d*-элементов—координационные, в частности карбонилы, «сэндвичевые». Для *d*-элементов характерно образование *кластеров*, а также нестехиометрич. соед. (оксиды, сульфиды и др.). Соед. *d*-элементов, как правило, окрашены. Окраска объясняется расщеплением уровней энергии *d*-электронов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) *d*-электронов с низшего уровня на высший. Доля ковалентной связи в соед. *d*-элементов больше, чем в соед. *s*-металлов (но меньше, чем в соед. *p*-элементов), что сказывается на св-вах соединений П. э.—они более легкоплавки, более летучи и более подвержены гидролизу, чем аналогичные соед. *s*-элементов.

Мн. *d*-элементы в виде металлов имеют очень высокую каталитич. активность, особенно выделяются в этом отношении Pt и Pd; велика каталитич. активность и мн. соединений П. э. *С. Н. Дрикин.*

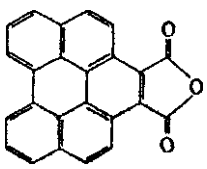
ПЕРЕЭТЕРИФИКА́ЦИЯ, см. *Эфиры сложные.*

ПЕРИ..., составная часть названий производных нафталина с двумя заместителями в положениях 1 и 8, напр. *перидихлорнафталин* (то же, что 1,8-дихлорнафталин).

ПЕРИЛЕ́Н, мол. м. 252,33; желтые кристаллы; т. пл. 277–279 °С, т. кип. 350–400 °С (с возг.); μ $1{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол, 20 °С); хорошо раств. в ацетоне, CH_3COOH, $CHCl_3$, CS_2, плохо—в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире; р-ры обладают голубой флуоресценцией. Р-ры в H_2SO_4 имеют зеленую окраску, переходящую на свету в результате фотоокисления в синюю, а затем красно-фиолетовую. Содержится в кам.-уг. смоле и нефти.



П. образует комплексы с пикриновой к-той, нитробензолом, неорг. хлоридами, галогенидами. Под действием HI и P восстанавливается в гексагидроперилен, под действием Na в амиловом спирте—в октагидроперилен; при каталитич. гидрировании над Pd превращ. в смесь гексагидро- и тетрагидропериленов. Р-ции электроф. замещения протекают по положениям 3, 4, 9 и 10. Так, при действии H_2O_2 в HCl в нитробензоле П. образует смесь 3,9- и 3,10-дихлорперилено́в; хлорирование в нитробензоле под действием $AlCl_3$ приводит к тетрахлорперилену, обработка PCl_5—к гексахлорперилену; бромирование Br_2 в присут. H_2SO_4 дает смесь 3,9- и 3,10-дибромперилено́в. П. нитруется HNO_3 в уксусном ангидриде до 3-нитроперилена, в CCl_4—до 3,10-динитроперилена; сульфируется при нагр. с конц. H_2SO_4 в CH_3COOH до смеси 3,9- и 3,10-периленсульфокислот; ацетилируется действием CH_3COCl в присут. $AlCl_3$ до 3,9-диацетилперилена. Водной хромовой к-той П. окисляется с образованием перилен-3,10-хинона; с малеиновым ангидридом образует ангидрид бензопериленкарбоновой к-ты (ф-ла I).



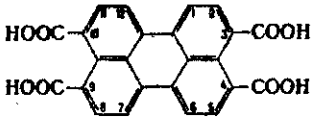
I

Синтезируют П. нагреванием 2,2′-ди(1-гидрокси)нафтила при 400–500 °С в присут. PCl_5 и H_3PO_3 или 1,1′-динафтила в присут. $AlCl_3$; конденсацией феантреиа с акролеином в присут. HF с послед. дегидрированием и сплавлением с S; сплавлением нафталина с $AlCl_3$.

Периленовое ядро лежит в основе нек-рых особо прочных красителей, получаемых из антрахинона, напр. кубового темно-синего, кубового ярко-зеленого, однако сам П. в произ-ве красителей применения не находит.

Лит.: Клар Э., Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 2, М., 1971, с. 61–73.
Н. Н. Артамонова.

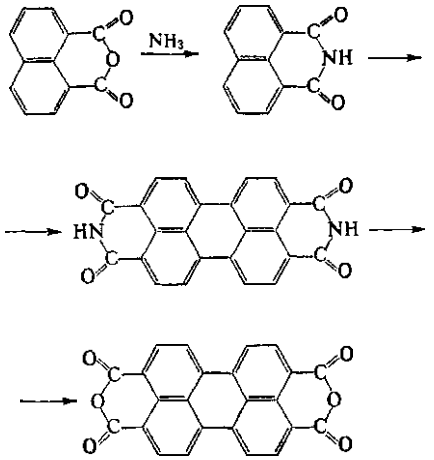
ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая к-та), мол. м. 428,34; коричнево-красные кристаллы; не раств. в воде и орг. р-рителях, раств. в горячих щелочах (р-ры имеют коричневую окраску и флуоресцируют зеленым цветом).



Обладает св-вами *карбоновых кислот*. Нагревание П. к. в 12%-ном р-ре щелочи под давлением (250 °С, 10 МПа, 16 ч) и сухая перегонка ее Са-соли приводят к декарбоксилированию с образованием перилена. Диимид получают нагрева-

нием тетрааммониевой соли П. к. до 200–300 °С или взаимод. внутр. диангидрида П. к. с ароматич. аминами в водной среде в присут. пиридина.

В пром-сти П. к. получают в виде диангидрида путем аммонолиза нафталевого ангидрида (90–110 °С) с послед. щелочным плавлением образовавшегося нафталимида при 220–225 °С, окислением водного р-ра плава гипохлоритом Na или воздухом в 85%-ной H_2SO_4.

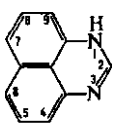


N,N-Замещенные производные диимида П.к.– светопрочные пигменты для нитролаков, полимеров и типографских красок.

Лит.: Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 1360–61; там же, т. 5, Л., 1977, с. 188; Клар Э., Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 2, М., 1971, с. 67. *Н. Н. Артамонова.*

ПЕРИЛЛОВОЕ МАСЛО, см. *Растительные масла.*

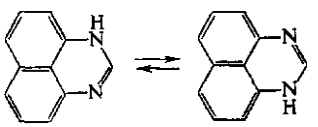
ПЕРИМИДИН (1*H*-бензо[*d,e*]хиназолин), ф-ла I; мол. м. 168,2; желто-зеленые кристаллы; т. пл. 222 °С; раств. в этаноле и др. полярных орг. р-рителях, не раств. в воде;



I

основание, pK_a 6,0; с сильными к-тами образует соли; μ $9,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

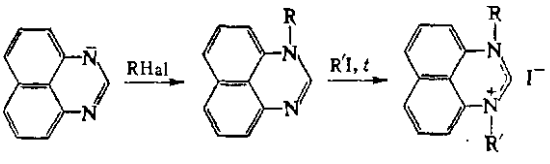
Молекулы П. ассоциированы вследствие образования водородных связей. Для П. характерна прототропная таутомерия:



П.– 14π-электронная система, электронная плотность к-рой смещена в сторону нафталинового фрагмента. Это приводит к возникновению отрицат. заряда в положениях 4, 6, 7, 9 и положительного – в положении 2.

П. легко вступает в разл. р-ции электроф. замещения (нитрование, галогенирование и др.). Электрофил атакует положения 4, 6, 7 и 9 нафталинового кольца, причем часто замещаются все четыре атома Н.

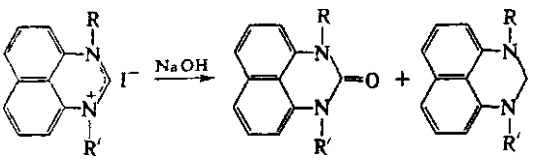
Под действием алкоголятов щелочных металлов и др. сильных оснований П. превращ. в анион (II), к-рый легко окисляется; поэтому все р-ции П. в щелочной среде проводят в инертной атмосфере. Алкилирование аниона П. приводит к образованию N-замещенных производных (III), к-рые при нагр. с алкилиодидами образуют четвертичные соли (IV), напр.:



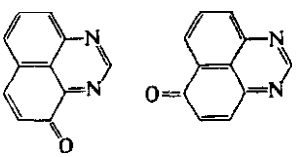
II III IV

Св-ва *нек-рых* N-производных П.: N-метил, т. пл. 120–121 °С; N-ацетил, т. пл. 176–178 °С; N-бензил, т. пл. 134 °С; N-фенил, т. пл. 110 °С.

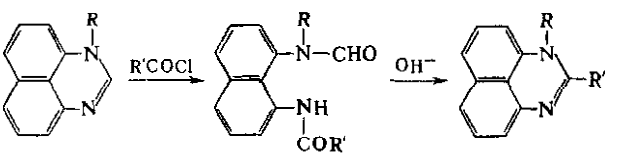
N-Алкилзамещенные П. легко реагируют с нуклеофилами по положению 2. Так, при действии $NaNH_2$ в диметиланилине при 130 °С образуются N-алкил-2-аминопиримидины. При сплавлении N-алкилзамещенных с порошкообразным KOH при 190 °С с высоким выходом получаются N-алкилпиримидоны. Металлоорг. соед. присоединяются обычно по связи C=N соед. III или IV с образованием соотв. 1,2-диалкил- и 1,2,3-триалкилдигидропиримидинов. Высокой активностью в р-циях с нуклеофилами обладают 2-хлорпиримидины, атомы галогена в к-рых легко обмениваются на амино-, алкокси-, азидо- и гидразиногруппы. Четвертичные соли при действии водной щелочи диспропорционируют с образованием смеси 1,3-диалкилпиримидонов и 1,3-диалкил-2,3-дигидропиримидинов:



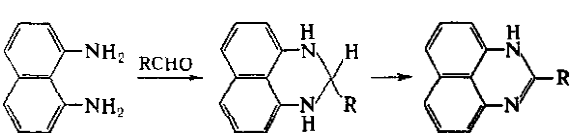
П. и его производные – сильные доноры электронов; с хлоранилом, 1,3,5-тринитробензолом и др. акцепторами электронов образуют глубоко окрашенные комплексы с переносом заряда. П. в мягких условиях окисляется под действием соли Фреми $(KOSO_2)_2NO^{\cdot}$ с образованием смеси 4*H*-пиримидин-4-она и 6*H*-пиримидин-6-она:



Под действием хлорангидридов ароматич. к-т в присут. $(C_2H_5)_3N$ N-алкилзамещенные П. превращ. в производные 1,8-диаминонафталина, к-рые при нагр. со щелочью циклизуются в 1,2-дизамещенные П.:



П. получают кипячением 1,8-диаминонафталина с HCOOH. 2-Алкилзамещенные П. синтезируют действием на 1,8-диаминонафталин хлорангидридов, ангидридов, сложных эфиров, иминоэфиров. В ряде случаев используют р-цию 1,8-диаминонафталина с альдегидами; при этом сначала получают 2-алкил-2,3-дигидропиримидины, к-рые затем дегидрируют в присут. Pd/C, серы или пиросульфата Na:



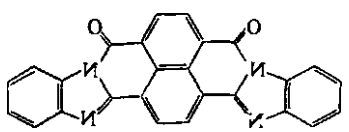
Производные П.–азокрасители, люминофоры, пестициды, лек. препараты. 2-Аминопиримидин вследствие низкой р-римости его сульфата используют для количеств. определения H_2SO_4 в атмосфере.

Лит.: Пожарский А. Ф., Дальниковская В. В., «Успехи химии», 1981, т. 50, в. 9, с. 1559. *А. Ф. Пожарский.*

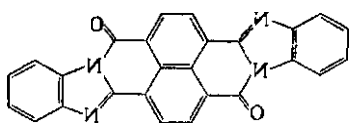
ПЕРИНО́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, продукты взаимод. ароматич. *орто-* или *пери*-дикарбоновых либо тетракарбоновых к-т (обычно в виде ангидридов) с ароматич. *пери-* или *орто*-диаминами, а также имиды этих к-т. В узком смысле перинóны – продукты взаимод. *орто-* или *пери*-дикарбоновых к-т с *пери*-нафтилендиамином.

П. к. применяют как кубовые, дисперсные, полимерорастворимые и др. красители, пигменты, а также как люминофоры.

Св-вами *кубовых красителей* обладают только производные тетракарбоновых к-т, способные образовывать лейкосоединения при восстановлении. Наиб. важный из них – продукт взаимод. нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой к-ты с *о*-фенилендиамином, к-рый в виде смеси *цис-* (ф-ла I) и *транс*-изомеров (II) используется в качестве кубового алого красителя. Индивидуальные *цис*-изомер (цвета бордо) и *транс*-изомер (оранжевого цвета), также являющиеся кубовыми красителями, дают устойчивые окраски на целлюлозных волокнах, широко используются и как органические пигменты (изомеры выделяют нагреванием их смеси со спиртовым р-ром KOH, при этом *цис*-изомер переходит в р-р, а *транс*-изомер выпадает в осадок; образовавшиеся продукты гидратации разлагают нагреванием в воде).



I

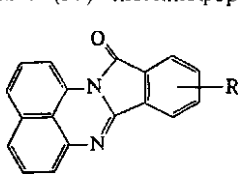


II

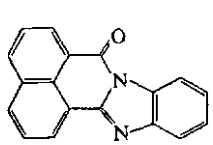
В качестве кубовых красителей применяют также П. к. на основе перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой к-ты и ариламинов либо ароматич. *орто-* или *пери*-диаминов. Такие П. к. могут образовываться непосредственно на волокне в процессе крашения (см. *Кубогены*). Диимиды указанной к-ты – высокопрочные пигменты.

Благодаря термич. и хим. устойчивости П. к. используют для крашения в массе разл. полимерных материалов, в т. ч. синтетич. волокон. Для этой цели применяют П. к., как имеющие св-ва пигментов, так и способные растворяться в расплавах полимеров (см. *Полимерорастворимые красители*), напр. продукты взаимод. 1,8-нафтилендиамина с фталевым (III; R = H, оранжевого цвета) или тетрахлорфталевым ангидридами (III; R = Cl_4, красного цвета).

Продукт взаимод. нафталевого ангидрида и *о*-фенилендиамина (IV) – люминофор широкого назначения. Его замещенные используются также в качестве полимерорастворимых и дисперсных желтых красителей.

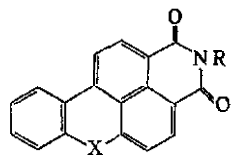


III

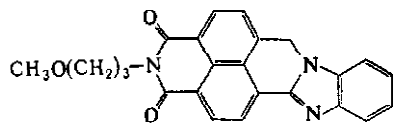


IV

Практич. значение имеют имиды *пери*-дикарбоновых к-т общей ф-лы V (X = O, S) и их замещенные по ксантеновому (тиоксантеновому) ядру, дающие яркие, флуоресцирующие при дневном свете и одновременно светостойкие желтые окраски. Известные ранее производные бензантрон-3,4-дикарбоновой к-ты (V; X = CO) практич. применения не нашли.



V

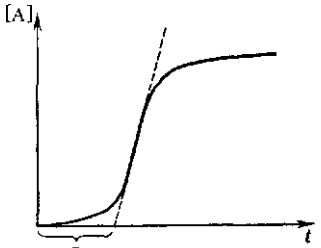


VI

Известны также П. к., содержащие в молекуле одновременно имидазольный и имидный фрагменты; напр., соед. VI и его производные применяют как желтые дисперсные красители. *М. В. Казанков.*

ПЕРИ́ОД ИНДУ́КЦИИ химической реакции, время от момента перемешивания реагентов или подогрева реакц. смеси до момента, когда становятся заметно отличными от нуля скорость р-ции или кол-во прореагировавшего в-ва при его ускоряющемся расходовании. Наличие П. и. указывает на сложный хим. или физ.-хим. характер явлений в ходе р-ции (см., напр., *Автокатализ*). В *цепных реакциях* П. и. может быть связан с начальным накоплением химически активных центров, от концентрации к-рых зависит скорость образования конечных продуктов. При наличии *ингибитора*, препятствующего развитию цепной р-ции, П. и. зависит от концентрации ингибитора. В простых экзотермич. р-циях, характеризующихся сильной зависимостью скорости от т-ры (см. *Аррениуса уравнение*), П. и. наблюдается, если начальная т-ра реагентов, теплоизолированных от окружающей среды, недостаточна для быстрой р-ции. П. и. в этих условиях наз. стадию медленного саморазогрева реагентов, сменяющуюся стадией бурного тепловыделения и быстрой р-цией (т. наз. адиабатич. взрыв). При сжатии и нагреве газообразной смеси реагентов ударной волной П. и. может наблюдаться и в эндотермич. р-циях. В этом случае он обусловлен релаксацией энергии внутримол. степеней свободы, гл. обр. колебательной, и сильной зависимостью скорости р-ции от этой энергии.

Момент окончания П. и. всегда несколько условен. Измеряется П. и. приближенно, напр. путем графич. анализа *S*-образной кривой зависимости кол-ва продукта A от времени *t* (см. рис.). В зависимости от механизма р-ции и



Зависимость концентрации [A] продукта р-ции от времени *t*; τ – период индукции р-ции.

условий ее протекания (т-ра, плотность или масса реагентов и др. параметры) П. и. меняется в широких пределах – от малых долей микросекунды до суток и более. Данные о П. и. помогают понять качеств. и количеств. закономерности кинетики р-ций.

Лит. см. при ст. *Кинетика химическая.* *Н. М. Кузнецов.*

ПЕРИОДИ́ЧЕСКАЯ СИСТЕ́МА ХИМИ́ЧЕСКИХ ЭЛЕМЕ́НТОВ, упорядоченное множество хим. элементов, их естеств. классификация, являющаяся табличным выражением *периодического закона Менделеева*. Прообразом периодич. системы хим. элементов (П. с.) послужила таблица «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве», составленная Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 (рис. 1). В послед. годы ученый совершенствовал таблицу, развил представления о периодах и группах элементов и о месте элемента в системе. В 1870 Менделеев назвал систему естественной, а в 1871 – периодической. В результате уже тогда П. с. во многом приобрела совр. структурные очертания. Опираясь на нее, Менделеев предсказал существование и св-ва ок. 10 неизвестных элементов; эти прогнозы впоследствии подтвердились.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Рис. 1. Таблица «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» (Д. И. Менделеев, 1 марта 1869).

Однако на протяжении последующих более 40 лет П. с. в значит. степени представляла собой лишь эмпирич. обобщение фактов, поскольку отсутствовало физ. объяснение причин периодич. изменения св-в элементов в зависимости от возрастания их атомной массы. Такое объяснение было невозможно без обоснованных представлений о строении атома (см. *Атом*). Поэтому важнейшей вехой в развитии П. с. стала планетарная (ядерная) модель атома, предложенная Э. Резерфордом (1911). В 1913 А. ван ден Брук пришел к выводу, что порядковый номер элемента в П. с. численно равен положит. заряду (*Z*) ядра его атома. Этот вывод был экспериментально подтвержден Г. Мозли (закон Мозли, 1913–14). В результате периодич. закон получил строгую физ. формулировку, удалось однозначно определить ниж. границу П. с. (H как элемент с миним. $Z = 1$), оценить точное число элементов между H и U и установить, какие элементы еще не открыты ($Z = 43, 61, 72, 75, 85, 87$). Теория П. с. была разработана в нач. 1920-х гг. (см. ниже).

Структура П. с. Современная П. с. включает 109 хим. элементов (имеются сведения о синтезе в 1988 элемента с $Z = 110$). Из них в прир. объектах обнаружены 89; все элементы, следующие за U, или трансурановые элементы ($Z = 93–109$), а также Tc ($Z = 43$), Pm ($Z = 61$) и At ($Z = 85$) были искусственно синтезированы с помощью разл. *ядерных реакций*. Элементы с $Z = 106–109$ пока не получили названий, поэтому соответствующие им символы в таблицах отсутствуют; для элемента с $Z = 109$ еще неизвестны массовые числа наиб. долгоживущих изотопов.

За всю историю П. с. было опубликовано более 500 разл. вариантов ее изображения. Это обусловливалось попытками отыскать рациональное решение нек-рых спорных проблем структуры П. с. (размещение H, благородных газов, лантаноидов и трансурановых элементов и т. п.). Наиб. распространение получили след. табличные формы выражения П. с.: 1) короткая – предложена Менделеевым (в совр. виде помещена в начале тома на цветном форзаце); 2) длинная – разрабатывалась Менделеевым, усовершенствована в 1905 А. Вернером (рис. 2); 3) лестничная – опубликована в 1921 Н. Бором (рис. 3). В последние десятилетия особенно широко используются короткая и длинная формы, как наглядные и практически удобные. Все перечисл. формы имеют определенные достоинства и недостатки. Однако едва ли можно предложить к.-л. универс. вариант изображения П. с., к-рый адекватно отразил бы все многообразие св-в хим. элементов и специфику изменения их хим. поведения по мере возрастания *Z*.

Фундам. принцип построения П. с. заключается в выделении в ней периодов (горизонтальные ряды) и групп (вертикальные столбцы) элементов. Современная П. с. состоит из 7 периодов (седьмой, пока не завершенный, должен заканчиваться гипотетич. элементом с $Z = 118$) и 8 групп. Периодом наз. совокупность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом – первый период) и заканчивающаяся благородным газом. Числа элементов в периодах закономерно возрастают и, начиная со второго, попарно повторяются: 8, 8, 18, 18, 32, 32, ... (особый случай – первый период, содержащий всего два элемента). Группа элементов не имеет четкой дефиниции; формально ее номер соответствует макс. значению степени окисления составляющих ее элементов, но это условие в ряде случаев не выполняется. Каждая группа подразделяется на главную (*а*) и побочную (*б*) подгруппы; в каждой из них содержатся элементы, сходные по хим. св-вам, атомы к-рых характеризуются одинаковым строением внеш. электронных оболочек. В большинстве групп элементы подгрупп *а* и *б* обнаруживают определенное хим. сходство, преим. в высших степенях окисления.

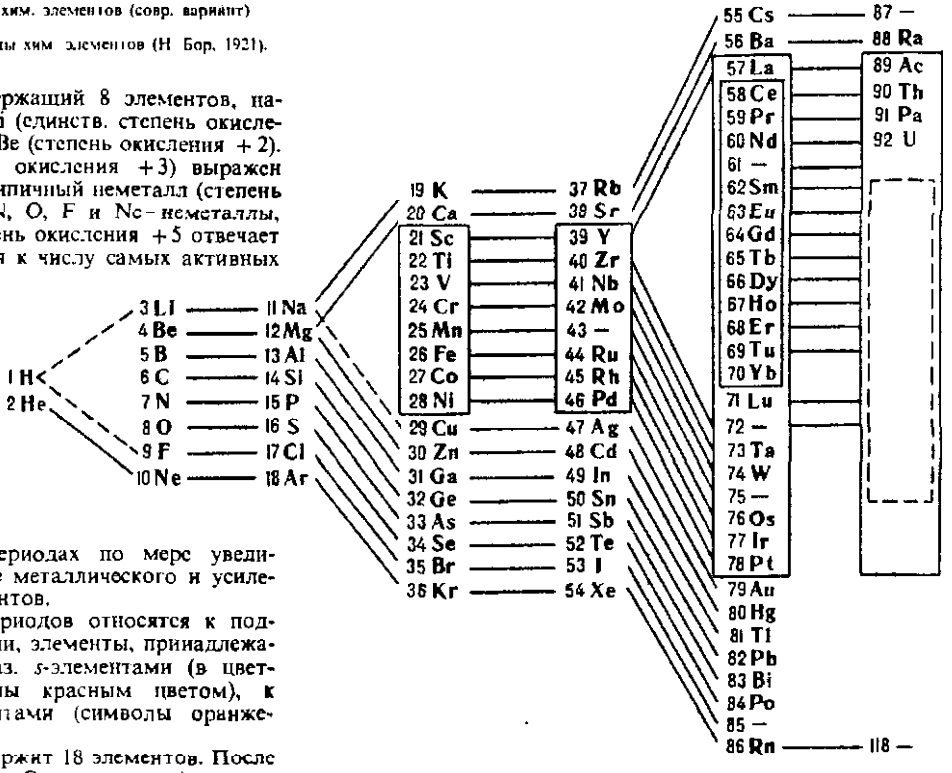
Особое место в структуре П. с. занимает группа VIII. На протяжении длит. времени к ней относили только элементы «триад»: Fe – Co – Ni и платиновые металлы (Ru – Rh – Pd и Os – Ir – Pt), а все благородные газы располагали в самостоят. нулевой группе; следовательно, П. с. содержала 9 групп. После того как в 60-х гг. были получены соед. Xe, Kr и Rn, благородные газы стали размещать в подгруппе VIII*а*, а нулевую группу упразднили. Элементы же триад составили подгруппу VIII*б*. Такое «структурное оформление» группы VIII фигурирует ныне практически во всех публикуемых вариантах выражения П. с.

Отличит. черта первого периода состоит в том, что он содержит всего 2 элемента: H и He. Водород вследствие специфичности св-в – единств. элемент, не имеющий четко определенного места в П. с. Символ H помещают либо в подгруппу I*а*, либо в подгруппу VII*а*, либо в обе одновременно, заключая в одной из подгрупп символ в скобки, или, наконец, изображая его разл. шрифтами. Эти способы расположения H основаны на том, что он имеет нек-рые формальные черты сходства как со щелочными металлами, так и с галогенами.

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																			
	Ia	IIa	IIIб	IVб	Vб	VIб	VIIб	VIII б			Iб	IIб	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1																	1 H	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)	104 Ku	105 Ns	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118

Рис. 2. Длинная форма периодич. системы хим. элементов (совр. вариант)

Рис 3. Лестничная форма периодич. системы хим элементов (Н Бор, 1921).



Второй период (Li – Ne), содержащий 8 элементов, начинается щелочным металлом Li (единств. степень окисления +1); за ним следует металл Be (степень окисления +2). Металлич. характер B (степень окисления +3) выражен слабо, а следующий за ним C – типичный неметалл (степень окисления +4). Последующие N, O, F и Ne – неметаллы, причем только у N высшая степень окисления +5 отвечает номеру группы; O и F относятся к числу самых активных неметаллов.

Третий период (Na – Ar) также включает 8 элементов, характер изменения хим. св-в к-рых во многом аналогичен наблюдающемуся во втором периоде. Однако Mg и Al более «металличны», чем соотв. Be и B. Остальные элементы – Si, P, S, Cl и Ar – неметаллы; все они проявляют степени окисления, равные номеру группы, кроме Ar. Т. обр., во втором и третьем периодах по мере увеличения Z наблюдается ослабление металлического и усиление неметаллич. характера элементов.

Все элементы первых трех периодов относятся к подгруппам *a*. По совр. терминологии, элементы, принадлежащие к подгруппам I*a* и II*a*, наз. *s*-элементами (в цветной таблице их символы даны красным цветом), к подгруппам III*a* – VIII*a* – *p*-элементами (символы оранжевого цвета).

Четвертый период (K – Kr) содержит 18 элементов. После щелочного металла K и щел.-зем. Ca (*s*-элементы) следует ряд из 10 т. наз. переходных (Sc – Zn), или *d*-элементов (символы синего цвета), к-рые входят в подгруппы *б*. Большинство переходных элементов (все они – металлы) проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы, исключая триаду Fe – Co – Ni, где Fe в определенных условиях имеет степень окисления +6, а Co и Ni максимально трехвалентны. Элементы от Ga до Kr относятся к подгруппам *a* (*p*-элементы), и характер изменения их св-в во многом подобен изменению св-в элементов второго и третьего периодов в соответствующих интервалах значений Z. Для Kr получено неск. относительно устойчивых соед., в осн. с F.

Пятый период (Rb – Xe) построен аналогично четвертому; в нем также имеется вставка из 10 переходных, или *d*-элементов (Y – Cd). Особенности изменения св-в элементов в периоде: 1) в триаде Ru – Rh – Pd рутений проявляет макс. степень окисления +8; 2) все элементы подгрупп *a*, включая Xe, проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы; 3) у I отмечаются слабые металлич. св-ва. Т. обр., св-ва элементов четвертого и пятого периодов по мере увеличения Z изменяются сложнее, чем св-ва элементов во втором и третьем периодах, что, в первую очередь, обусловлено наличием переходных *d*-элементов.

Шестой период (Cs – Rn) содержит 32 элемента. В него помимо десяти *d*-элементов (La, Hf – Hg) входит семейство из 14 *f*-элементов (символы черного цвета, от Ce до Lu) – лантаноидов. Они очень похожи по хим. св-вам (преим. в степени окисления +3) и поэтому не м. б. размещены по разл. группам системы. В короткой форме П. с. все лантаноиды включены в подгруппу III*a* (клетка La), а их совокупность расшифрована под таблицей. Этот прием не лишен недостатков, поскольку 14 элементов как бы оказываются

вне системы. В длинной и лестничной формах П. с. специфика лантаноидов отражается на общем фоне ее структуры. Др. особенности элементов периода: 1) в триаде Os–Ir–Pt только Os проявляет макс. степень окисления +8; 2) At имеет более выраженный по сравнению с I металлич. характер; 3) Rn – наиб. реакционноспособен из благородных газов, однако сильная радиоактивность затрудняет изучение его хим. св-в.

Седьмой период подобно шестому должен содержать 32 элемента, но еще не завершен. Fr и Ra – элементы соотв. подгрупп I*a* и II*a*, Ac – аналог элементов подгруппы III*б*. Согласно актинидной концепции Г. Сиборга (1944), после Ac следует семейство из 14 *f*-элементов – *актиноидов* ($Z = 90–103$). В короткой форме П. с. последние включаются в клетку Ac и подобно лантаноидам записываются отд. строкой под таблицей. Этот прием предполагал наличие определенного хим. сходства элементов двух *f*-семейств. Однако детальное изучение химии актиноидов показало, что они проявляют гораздо более широкий диапазон степеней окисления, в т. ч. и таких, как +7 (Np, Pu, Am). Кроме того, для тяжелых актиноидов характерна стабилизация низших степеней окисления (+2 или даже +1 для Md).

Оценка хим. природы Ku ($Z = 104$) и Ns ($Z = 105$), синтезированных в кол-ве единичных весьма короткоживущих атомов, позволила сделать вывод, что эти элементы – аналоги соотв. Hf и Ta, т. е. *d*-элементы, и должны располагаться в подгруппах IV*б* и V*б*. Хим. идентификация элементов с $Z = 106–109$ не проводилась, но можно предполагать, что они относятся к переходным элементам седьмого периода. Расчеты с помощью ЭВМ свидетельствуют о принадлежности элементов с $Z = 113–118$ к *p*-элементам (подгруппы III*a*–VIII*a*).

Теория П. с. была преим. создана Н. Бором (1913–21) на базе предложенной им квантовой модели атома. Учитывая специфику изменения св-в элементов в П. с. и сведения об их атомных спектрах, Бор разработал схему построения электронных конфигураций атомов по мере возрастания Z, положив ее в основу объяснения явления периодичности и структуры П. с. Эта схема опирается на определенную последовательность заполнения электронами оболочек (наз. также слоями, уровнями) и подоболочек (оболочек, подуровней) в атомах в соответствии с увеличением Z. Сходные электронные конфигурации внеш. электронных оболочек в атомах периодически повторяются, что и обусловливает периодич. изменение хим. св-в элементов. В этом состоит гл. причина физ. природы феномена периодичности. Электронные оболочки, за исключением тех, к-рые отвечают значениям 1 и 2 главного квантового числа n, не заполняются последовательно и монотонно до своего полного завершения (числа электронов в последоват. оболочках составляют: 2, 8, 18, 32, 50, ...); построение их периодически прерывается появлением совокупностей электронов (составляющих определенные подоболочки), к-рые отвечают бóльшим значениям n. В этом заключается существ. особенность «электронного» истолкования структуры П. с.

Схема формирования электронных конфигураций атомов, лежащая в основе теории П. с., отражает, т. обр., определенную последовательность появления в атомах по мере роста Z совокупностей электронов (подоболочек), характеризующихся нек-рыми значениями главного и орбитального (l) квантовых чисел. Данная схема в общем виде записывается в виде табл. (см. ниже).

Вертикальными чертами разделены подоболочки, к-рые заполняются в атомах элементов, составляющих последоват. периоды П. с. (иомера периодов обозначены цифрами сверху); жирным шрифтом выделены подоболочки, завершающие формирование оболочек с данным n.

Числа электронов в оболочках и подоболочках определяются на основании *Паули принципа*. Применительно к электронам, как частицам с полуцелым спином, он постулирует, что в атоме не м. б. двух электронов с одинаковыми значениями всех квантовых чисел. Емкости оболочек и подоболочек равны соотв. $2n^2$ и $2(2l + 1)$. Этот принцип не определяет,

Период	1	2	3	4	5	6	7
Электронная конфигурация	**1*s***	**2*s* 2*p***	**3*s* 3*p***	**4*s* 3*d* 4*p***	**5*s* 4*d* 5*p***	**6*s* 4*f* 5*d* 6*p***	**7*s* 5*f* 6*d* 7*p***
n	1	22	33	434	545	6456	7567
l	0	01	01	021	021	0321	0321
Число электронов в подоболочке	2	26	26	2106	2106	214106	214106
Число элементов в периоде	2	8	8	18	18	32	32

однако, последовательность формирования электронных конфигураций атомов по мере возрастания Z. Из приведеиной выше схемы находятся емкости последоват. периодов: 2, 8, 18, 32, 32, ...

Каждый период начинается элементом, в атоме к-рого впервые появляется электрон с данным значением n при $l = 0$ (ns^1-элементы), и заканчивается элементом, в атоме к-рого заполнена подоболочка с тем же n и $l = 1$ (np^6-элементы); исключение – первый период (только 1*s*-элементы). Все *s*- и *p*-элементы принадлежат к подгруппам *a*. К подгруппам *б* относятся элементы, в атомах к-рых достраиваются оболочки, ранее оставшиеся недостроенными (значения n меньше номера периода, $l = 2$ и 3). В первые три периода входят элементы только подгрупп *a*, т. е. *s*- и *p*-элементы.

Реальная схема построения электронных конфигураций атомов описывается т. наз. $(n + l)$-*правилом*, сформулированным (1951) В. М. Клечковским. Построение электронных конфигураций происходит в соответствии с последоват. увеличением суммы $(n + l)$. При этом в пределах каждой такой суммы сначала заполняются подоболочки с бóльшими l и меньшими n, затем с меньшими l и бóльшими n.

Начиная с шестого периода построение электроиных конфигураций атомов в действительности приобретает более сложный характер, что выражается в нарушении четких границ между последовательно заполняющимися подоболочками. Напр., 4*f*-электрон появляется не в атоме La с $Z = 57$, а в атоме следующего за ним Ce ($Z = 58$); последоват. построение 4*f*-подоболочки прерывается в атоме Gd ($Z = 64$, наличие 5*d*-электроиа). Подобное «размывание периодичности» отчетливо сказывается в седьмом периоде для атомов с $Z > 89$, что отражается на св-вах элементов.

Реальная схема первоначально не была выведена из к.-л. строгих теоретич. представлений. Она основывалась на известных хим. св-вах элементов и сведениях об их спектрах. Действит. физ. обоснование реальная схема получила благодаря применению методов кваитовой механики к описанию строения атомов. В кваитовомех. интерпретации теории строения атомов понятие электронных оболочек и подоболочек при строгом подходе утратило свой исходный смысл; ныне широко используется представление об атомных *орбиталях*. Тем не менее разработанный Бором принцип физ. интерпретации явления периодичности не потерял своего значения и в первом приближеиии достаточно исчерпывающе объясняет теоретич. основы П. с. Во всяком случае, в публикуемых формах изображения П. с. отражается представление о характере распределения электроиов по оболочкам и подоболочкам.

Строение атома и химические свойства элементов. Осн. особенности хим. поведения элементов определяются характером конфигураций внешних (одной-двух) электроиных оболочек атомов. Эти особенности различны для элементов подгрупп *a* (*s*- и *p*-элементов), подгрупп *б* (*d*-элементы), *f*-семейств (лантаноиды и актиноиды).

Особое место заиимают 1*s*-элементы первого периода (H и He). Водород вследствие присутствия в атоме только одного электрона отличается большой специфичностью

св-в. Исключительной прочностью характеризуется конфигурация атома He ($1s^2$), что обусловливает его хим. инертность. Поскольку у элементов подгрупп *а* происходит заполнение внешн. электронных оболочек (с n, равным номеру периода), св-ва элементов заметно изменяются по мере возрастания Z в соответствующих периодах, что выражается в ослаблении металлических и усилении неметаллич. св-в. Все неметаллы, кроме H и He, – *p*-элементы. В то же время в каждой подгруппе *а* по мере увеличения Z наблюдается усиление металлич. св-в. Эти закономерности объясняются ослаблением энергии связи внешн. электронов с ядром при переходе от периода к периоду.

В атомах переходных *d*-элементов подгрупп *б* достраиваются незавершенные оболочки с n, на единицу меньше номера периода. Конфигурация внешн. оболочек у них, как правило, ns^2; все *d*-элементы – металлы. Аналогичная структура внешн. оболочки *d*-элементов в каждом периоде приводит к тому, что изменение их св-в по мере возрастания Z не происходит резко. Четкое различие проявляется в случае высших степеней окисления, при к-рых *d*-элементы обнаруживают определенное сходство с *p*-элементами соответствующих групп П. с.

Для большинства атомов лантаноидов характерна электронная конфигурация внешн. оболочек $4f^n6s^2$; однако в атомах Ce и Gd содержится 5*d*-электрон. Подоболочка 4*f* завершается в атоме Yb ($Z = 70$), а у следующего Lu ($Z = 71$) начинается систематич. заполнение 5*d*-подоболочки, т. е. фактически Lu относится к *d*-элементам. Эти особенности построения реальной схемы в интервале $Z = 57–71$ заключаются, в частности, в том, что для нек-рых лантаноидов известны степени окисления, отличные от +3, напр. +4 для Ce, Pr, Tb и +2 для Sm, Eu и Yb. Тем не менее преобладающей и наиб. стабильной оказывается степень окисления +3, что и определяет большое хим. сходство лантана и лантаноидов. Эта степень окисления реализуется за счет двух 6*s*-электронов и одного из электронов 4*f*-подоболочки (в атомах Ce и Gd принимает участие 5*d*-электрон). В области $Z = 57–71$ впервые отмечается «размывание периодичности», т. е. нарушение порядка заполнения соседних последовательных электронных подоболочек, что объясняется близостью энергий связи 5*d*- и 4*f*-электронов.

Более резко «размывание периодичности» проявляется в области актиноидов ($Z = 90–103$), что обусловлено еще большей близостью энергий связи 5*f*- и 6*d*-электронов. В результате элементы первой половины ряда способны проявлять высокие степени окисления (до +7); с др. стороны, специфические энергетич. закономерности способствуют аномально высокой устойчивости низших степеней окисления (+2 и +1) у нек-рых представителей второй половины ряда актиноидов. В степени окисления +3 сходство актиноидов и лантаноидов несомненно, что, в частности, было широко использовано при хим. идентификации синтезир. актиноидов. Однако этот фактор не может считаться определяющим при сопоставлении характера хим. поведения элементов двух *f*-семейств. В целом химия актиноидов существенно богаче и разнообразнее, чем химия лантаноидов, а закономерности изменения св-в актиноидов по мере роста Z весьма специфичны.

Семейство актиноидов завершается Lr ($Z = 103$, электронная конфигурация внешн. оболочек $5f^{14}6d^17s^2$), к-рый подобно Lu должен быть *d*-элементом. С Lr начинается систематич. заполнение 6*d*-подоболочки. Ориентировочная эксперим. оценка св-в следующего Ku и Ns дает основания рассматривать их в качестве 6*d*-элементов, но вопрос об их реальной хим. природе нельзя считать решенным, поскольку соответствующие исследования проводились на единичных атомах. Наряду с этим расчеты на ЭВМ показали, что, напр., для Ku вероятна электронная конфигурация внешн. оболочек атома в осн. состоянии $7s^27p^2$. Если это в действительности так, то Ku, скорее, следовало бы считать аналогом Pb.

Все известные сейчас трансурановые элементы получены искусственно и в природе не встречаются (обнаружены лишь следы Np и Pu, отдельные изотопы к-рых образуются в результате прир. ядерных реакций). Изотопы элементов с $Z \geqslant 102$ характеризуются настолько малой продолжительностью жизни, что не м. б. накоплены даже в самых незначит. кол-вах. Это существенно затрудняет изучение их св-в.

Нерешенные проблемы П. с. Главная из них заключается в неопределенности верх. границы П. с. Теоретич. оценки предельного значения Z неоднозначны и противоречивы. Допустимо, что верх. граница определяется пределом синтеза элементов. Ныне он доведен до $Z = 110$, но дальнейшие перспективы пока неясны.

В сер. 60-х гг. учеными США и СССР была выдвинута гипотеза о существовании в области больших значений Z т. наз. островков относительной стабильности нуклидов. В соответствии с ней гипотетич. нуклиды, отвечающие «магическим» значениям $Z = 110$, 114, 126 и 164 или $N = 184$ (N = число нейтронов), должны быть достаточно долгоживущими (относительно стабильными) по отношению к спонтанному делению (см. *Радиоактивность, Ядро атомное*). До настоящего времени эта гипотеза не нашла подтверждения. Попытки обнаружения в природе нек-рых из подобных нуклидов успеха не имели; эксперименты по их синтезу пока не дали положит. результатов. Однако эти попытки стимулировали проведение расчетов на ЭВМ электронных конфигураций осн. состояний атомов и оценку наиб. важных хим. св-в элементов в интервале $Z = 104–172$. Полученные данные позволяют предполагать, что в этой области значений Z изменение св-в элементов носило бы весьма сложный характер, не имеющий прецедентов в предшествующих областях П. с., т. е. происходило бы резко выраженное «размывание периодичности».

При больших значениях Z, т. е. при наличии в атомах большого числа электронов, энергии последних на заполняющихся внешн. подоболочках имеют близкие значения. Поэтому четкая последовательность заполнения подоболочек нарушается (в ряде случаев весьма существенно), что неизбежно должно отразиться на св-вах соответствующих элементов. В связи с этим структура П. с. для $Z > 118$ в настоящее время не м. б. предсказана с достаточной точностью. Только успешный синтез к.-л. из гипотетич. элементов и оценка их хим. св-в смогут внести определенную ясность в данную проблему. Пока неизвестно конечное число элементов, охватываемых П. с., нельзя составить полного представления о характере и закономерностях феномена периодичности (во всем возможном интервале Z).

Выше в общих чертах были объяснены причины и особенности периодич. изменения св-в известных элементов по мере роста Z. Это объяснение базируется на анализе закономерностей реальной схемы формирования электронных конфигураций своб. атомов в осн. состоянии. Однако в ряде случаев знание электронной конфигурации своб. атома не позволяет однозначно судить о важнейших хим. св-вах, к-рые должен проявлять тот или иной элемент. Поэтому принцип периодического повторения (по мере возрастания Z) сходных типов электронных конфигураций прежде всего лежит в основе периодич. системы своб. атомов. Что касается П. с., то она отражает закономерное изменение св-в элементов, проявляемых ими при хим. взаимодействиях, в ходе к-рых перестраиваются (иногда значительно) конфигурации реагирующих атомов. Вследствие этого строгое количеств. объяснение всей специфики проявления хим. элементами св-в и периодического их изменения оказывается чрезвычайно сложной задачей, к-рая решается в русле совр. методов квантовой механики.

Значение П. с. Эта система сыграла и продолжает играть огромную роль в развитии мн. естественнонауч. дисциплин. Она стала важным звеном в эволюции атомно-мол. учения, способствовала формулировке совр. понятия «хим. элемент» и уточнению представлений о простых в-вах и соед., оказала значит. влияние на разработку теории строения атомов и возникновение понятия изотопии. С П. с. связана строго науч. постановка проблемы прогнозирования в химии, что

проявилось как в предсказании существования неизвестных элементов и их св-в, так и новых особенностей хим. поведения уже открытых элементов. П.с.– важнейшая основа неорг. химии; она служит, напр., задачам синтеза в-в с заранее заданными св-вами, созданию новых материалов, в частности полупроводниковых, подбору специфич. катализаторов для разл. хим. процессов. П.с.– иауч. база преподавания общей и иеорг. химии, а также нек-рых разделов атомной физики.

Лит.: Менделеев Д. И., Периодический закон. Основные статьи, М., 1958; Кедров Б. М., Три аспекта атомистики, ч. 3, Закон Менделеева, М., 1969; Трифонов Д. Н., О количественной интерпретации периодичности, М., 1971; Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И., Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий, М., 1974; Карапетьянц М. Х., Дракин С. И., Строение вещества, М., 1978; Учение о периодичности. История и современность. Сб. статей, М., 1981; Корольков Д. В., Основы неорганической химии, М., 1982; Мельников В. П., Дмитриев И. С., Дополнительные виды периодичности в периодической системе Д. И. Менделеева, М., 1988. *Д. Н. Трифонов.*

ПЕРИОДИ́ЧЕСКИЕ КОЛЛО́ИДНЫЕ СТРУКТУ́РЫ, см. *Структурообразование* в дисперсных системах.

ПЕРИОДИ́ЧЕСКИЙ ЗАКО́Н МЕНДЕЛЕ́ЕВА. Открыт Д. И. Менделеевым в процессе работы над учебником «Основы химии» (1868–1871). Первоначально была разработана (1 марта 1869) таблица «Опыт системы элемеитов, основанной на их атомиом весе и химическом сходстве» (см. *Периодическая система химических элементов*). Классич. мендслеевская формулировка периодич. закона (П. з.) гласила: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодич. зависимости от их атомного веса». Физ. обосиование П. з. получил благодаря разработке ядерной модели атома (см. *Атом*) и эксперим. доказательству числ. равенства порядкового номера элемента в периодич. системе заряду ядра (Z) его атома (1913). В результате появилась совр. формулировка П. з.: св-ва элементов, а также образуемых ими простых и сложных в-в иаходятся в периодич. зависимости от заряда ядра Z. В рамках квантовой теории атома было показано, что по мере возрастания Z периодически повторяется строение виещ. электроиных оболочек атомов, что иепосредственио и обусловливает специфику хим. св-в элементов.

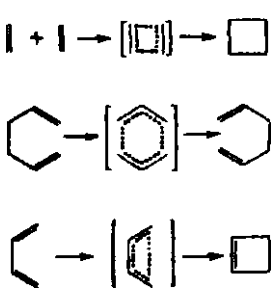
Особеиность П. з. заключается в том, что он не имеет количеств. мат. выражения в виде к.-л. ур-иия. Наглядное отражение П. з.– периодич. система хим. элемеитов. Периодичность измеиеиия их св-в отчетливо иллюстрируется также кривыми изменения иек-рых физ. величии, напр. потенциалов ионизации, атомных радиусов и объемов.

П. з. универсален для Вселенной, сохраняя силу везде, где существуют атомные структуры материи. Однако конкретные его проявления определяются условиями, в к-рых реализуются разл. св-ва хим. элементов. Напр., на Земле специфичность этих св-в обусловлена обилием кислорода и его соед., в т. ч. оксидов, что, в частности, во многом способствовало выявлению самого св-ва периодичности.

Лит.: Менделеев Д. И., Периодический закон. Основные статьи, М., 1958; Кедров Б. М., День одного великого открытия, М., 1958; Кедров Б. М., Трифонов Д. Н., Закон периодичности и химические элементы. Открытия и хронология, М., 1969. *Д. Н. Трифонов.*

ПЕРИТЕ́КТИКА, см. *Диаграмма состояния.*

ПЕРИЦИКЛИ́ЧЕСКИЕ РЕА́КЦИИ (от греч. perí – вокруг и kýklos – круг), процессы, при к-рых реорганизация связей происходит по периметру многоугольника, образованиого атомами, участвующими в формировании переходного состояния:



Обязат. условие отнесения р-ции к типу П. р.– ее согласованиость (одиостадийность, синхроииость, концертиость). В П. р. в формировании переходиого состояния принимают участие по одиой орбитали от каждого входящего в иего атома. К П. р. относятся *электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки, циклоприсоединение* (циклораспад).

Если по формальиому признаку отиести р-цию к перициклическим легко, то установление ее согласоваииости представляет собой сложную задачу (т. к. возможен альтернативный постадийный механизм) и включает изучение стереоспецифичности р-ции, кинетич. изотопных эффектов, влияния заместителей и среды и т. д. Характерные особенности П. р.– их высокая стереоспецифичность, значительно меньшая (чем у постадийных р-ций) чувствительность к эффектам р-рителей, низкие абс. значения реакц. константы ρ (см. *Корреляционные соотношения*) и т. д.

Протекание П. р. контролируется прииципом сохранения орбитальной симметрии (см. *Вудворда–Хофмана правила*). Согласно *граничных орбиталей теории*, разрешенные по симметрии П. р. легче всего протекают в случае макс. перекрывания граничных орбиталей отдельных компонентов.

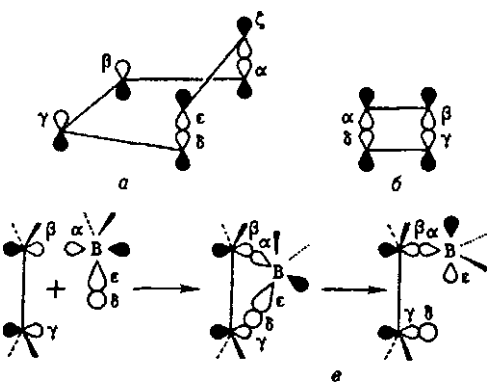
Эквивалентную форму обобщеиного правила отбора Вудворда–Хофмана дает концепция *ароматичности* переходного состояния П. р., развитая М. Эвансом, М. Дьюаром и Х. Циммерманом: термические П. р. осуществляются через ароматич. переходные состояиия (см. табл.).

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (q = 0, 1, 2, 3...)

Число электронов в переходном состоянии	Топологич. тип переходного состояния	
	хюккелевский	мёбиусовский
$4q+2$	разрешена	запрещена
$4q$	запрещена	разрешена

Для фотохим. р-ций правила отбора обращаются. Для определения топологич. типа переходного состояния П. р. следует «обойти» цикл перекрывающихся атомных орбиталей (АО) и определить число изменений знака АО (изменения знака при движении вдоль одной АО не учитывают). Хюккелевская система имеет нулевое или чётное число перемен знака, мёбиусовская – иечетиое.

Напр., в диеновом синтезе циклогексена из этилена и 1,3-бутадиена реализуется ароматич. шестиэлектроиное хюккелевское переходное состояние (рис., *а*), а в р-ции



Последовательность перекрывания орбиталей в диеновом синтезе (*а*), циклодимеризации этилена (*б*), гидроборировании этилена (*в*). Греч. буквами обозначены АО.

циклодимеризации этилеиа в циклобутан – антиароматич. четырехэлектронное хюккелевское переходное состояние (рис., *б*). Первая р-ция разрешена по симметрии в термич. условиях (в осн. электронном состоянии), вторая – запрещена.

Если синхронная реорганизация связей происходит по периметру циклич. последовательности атомов, при одном или нескольких из к-рых связывающая и несвязывающая АО меняются ролями, то такой процесс является псевдопериционическим. Напр., в формировании переходного состояния р-ции гидроборирования этилена ($CH_2=CH_2 + BH_3 \rightarrow CH_3CH_2BH_2$) атом бора участвует двумя взаимно ортогональными орбиталями – α и ε (рис., *в*). При этом вакантная в молекуле BH_3 орбиталь α становится в продукте связывающей орбиталью, а связывающая орбиталь ε – вакантной.

В общем случае механизм псевдопериционическ. р-ции не контролируется правилами отбора Вудворда – Хофмана. Скорость р-ций такого типа преим. зависит от пространств. эффектов (взаимного расположения реакц. центров).

Термин «П р» введен Р. Вудвордом и Р. Хофманом в 1965; термин «псевдопериционическ. р-ции» ввели Дж. Росс, Р. Сейдерс и Д. Лемал в 1976.

Лит.: Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, пер. с англ., М., 1971; Зефиров Н. С., Трач С. С., «Ж. орган. химии», 1975, т. 11, № 2, с. 225–31; Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций, М., 1986; Dewar M. J. S., Mc Kee M. L., «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, v. 100, № 24, p. 7499–505.

М. Е. Кецкий

ПЕ́РКИНА РЕА́КЦИЯ, получение коричной к-ты или ее производных взаимод. ароматич. альдегидов с ангидридами карбоновых к-т в присут. слабых оснований (щелочных солей карбоновых к-т, третичных аминов и др.):

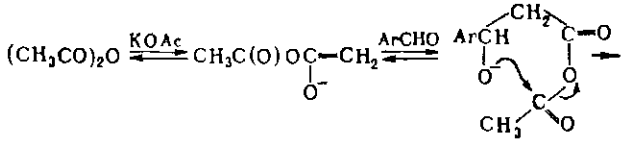
$$ArCHO + (RCH_2CO)_2O \rightarrow ArCH{=}CRCOOH$$

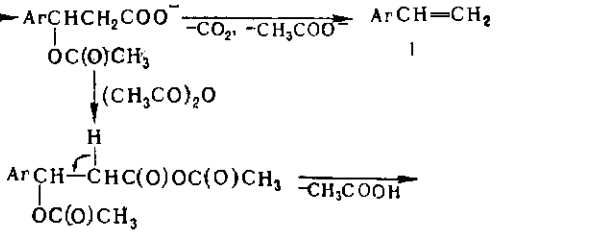
Р-цию осуществляют обычно при т-ре 80–180 °С. Электроноакцепторные заместители (CN, $COOCH_3$, Cl, Br, NO_2) в ароматич. альдегиде ускоряют р-цию, электронодонорные (напр., алкил) – замедляют (если заместитель – NR'_2, то П.р. не идет). В качестве кислотной компоненты м. б. использованы разл. ангидриды, содержащие в α-положении к карбонильной группе атомы Н. Выход р-ции 50–80%. Алифатич. альдегиды в условиях П. р. реагируют с очень маленьким выходом.

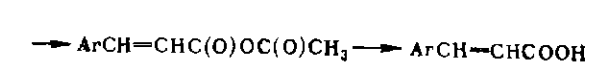
Винилог бензальдегида (коричный альдегид) реагирует с уксусным ангидридом с образованием β-стирилакриловой к-ты:

$$PhCH{=}CHCHO + (CH_3CO)_2O \rightarrow PhCH{=}CHCH{=}CHCOOH$$

Механизм П. р. обусловлен СН-кислотными св-вами ангидрида карбоновой к-ты и включает стадию его енолизации:

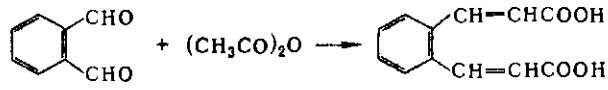




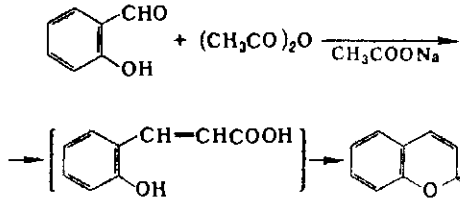


В нек-рых случаях (гл. обр. в зависимости от природы активирующих заместителей в бензольном кольце) арилэтилен (ф-ла I) может стать главным продуктом.

Ароматич. диальдегиды (фталевый, изофталевый и терефталевый) образуют фенилен-*бис*-акриловые к-ты, напр.:



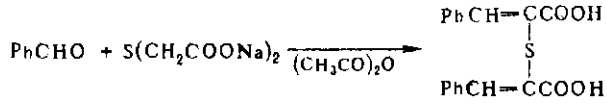
При использовании в р-ции салицилового альдегида образуется кумарин:



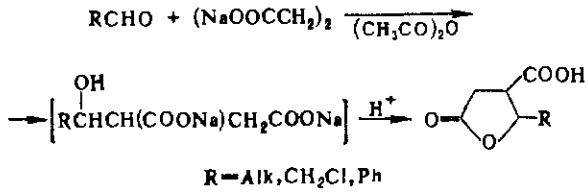
Для синтеза α-арилкоричных к-т используют также уксусный ангидрид и соль щелочного металла соответствующей карбоновой к-ты (модификация Оглиаторо):

$$ArCHO + Ar'CH_2COONa \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{} ArCH{=}CAr'COOH$$

В условиях П. р. производные коричной к-ты образуются при взаимод. бензальдегида с солями дикарбоновых к-т, напр.:



Р-цию ароматич. или алифатич. альдегидов с Na-солью янтарной к-ты или янтарным ангидридом используют для получения паракоиовых к-т (модификация Фиттига), напр.:



R=Alk, CH_2Cl, Ph

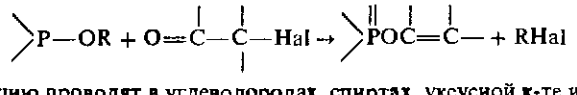
В р-цию, подобную П.р., вступают гетероароматич. альдегиды, напр. фурфурол, 2-тиофенкарбальдегид и др.

Р-ция открыта У. Г. Перкином-старшим в 1868.

Лит.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 1, М., 1948, с. 267–344; Ошкая В. П., Ангидридная конденсация, Рига, 1973; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 727–28.

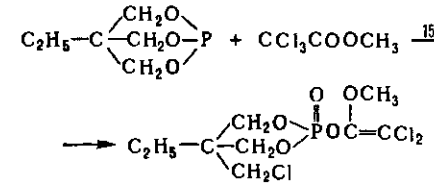
А. А. Соловьянов

ПЕ́РКОВА РЕА́КЦИЯ, получение виниловых эфиров к-т пятивалентного Р взаимодействием α-галогенкарбоиильных соед. с производными к-т трехвалентного Р, содержащих по крайней мере одну алкоксильную группу:



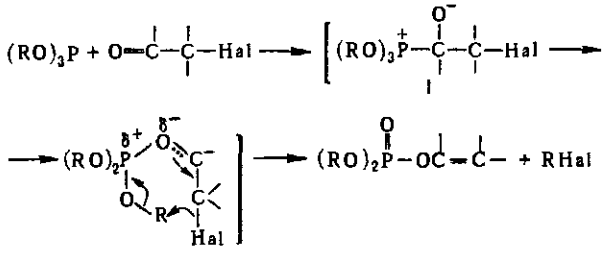
Р-цию проводят в углеводородах, спиртах, уксусной к-те или без р-рителя при т-рах от – 10 до 160 °С. Продукты р-ции обычно являются смесью *цис*- и *транс*-изомеров. В случае смешанных эфиров $(RO)_2POR'$ в виде алкилгалогенида отщепляется радикал с меньшей мол. массой. Реакц. способность фосфорной компоненты снижается в ряду: $R_2POR' > RP(OR')_2 > (RO)_3P$.

В П. р. вступают разл. α-галогенкарбонильные соед., в т. ч. производные α-галогенкарбоновых к-т и их тиоаналоги, напр.:



Реакц. способность карбонильных соед. снижается в ряду: $Cl_3CHO > CHCl_2CHO > CH_2ClCHO$. В случае α-галогенкетонов наряду с П. р. осуществляется *Арбузова реакция*. При этом преимуществ. протекание П. р. в зависимости от природы галогена возрастает в ряду I < Br < Cl, а также при увеличении числа α-атомов галогена, использовании р-рителя и снижении т-ры проведения р-ции. Р-ция Арбузова не идет в случае α-галогеноальдегидов и протекает лишь в малой степени, если фосфорная компонента – фосфинит или фосфонит.

Для П. р. предложено неск. механизмов. По одному из них предполагается образование промежут. фосфонневого соед. I:



П. р. применяют в произ-ве инсектицидов, напр. дихлорфоса $(CH_3O)_2P(O)OCH{=}CCl_2$; непредельные эфиры к-т фосфора м. б. использованы в качестве мономеров.

Р-ция открыта В. Перковом в 1952.

Лит. Владимирова И. Л., Грапов А. Ф., Ломакина В. И., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 16, М., 1966, с. 7–373.

В. А. Гинзбург

ПЕРКОЛЯЦИО́ННАЯ ОЧИ́СТКА (от лат. percolatio – процеживание, фильтрация), один из видов адсорбционной очистки жидких или газообразных продуктов путем фильтрации (процеживания) их через слой адсорбента-поглотителя. Позволяет удалять нежелательные компоненты из нефтепродуктов (т. е. очищать и осушать их) или разделять сложные смеси орг. соединений.

В основе П. о. лежит физ. адсорбция – концентрирование в-ва (адсорбата) из объема жидкой или газообразной фазы на пов-сти или в объеме микропор твердого пористого адсорбента. Адсорбируемость компонентов смеси зависит от их хим. состава и строения. В технике в качестве адсорбентов используют разл. пористые тела с сильно развитой внутр. пов-стью – синтетич. силикагели и алюмосиликагели, отбеливающие земли, прир. и синтетич. цеолиты, оксид алюминия и др. Адсорбционные процессы могут осуществляться периодически со стационарным слоем адсорбента, к-рый периодически регенерируется, или непрерывно с движущимся или псевдоожиженным (суспендированным) слоем адсорбента, к-рый непрерывно регенерируется непосредственно в системе.

П. о. проводят в перколяторе – аппарате периодич. действия. Он представляет собой полый вертикальный цилиндр, внизу к-рого расположена опорная перфорированная тарелка-сито и люк для выгрузки адсорбента. Размеры отверстий различны и зависят от требуемой производительности. Процесс П. о. включает след. операции: ввод в аппарат адсорбента; наполнение аппарата очищаемым продуктом (обычно маслом); фильтрацию; промывку адсорбента р-рителем; продувку аппарата паром; выгрузку адсорбента (для регенерации в отдельном аппарате или при смене адсорбента); регенерацию последнего. Фильтрацию проводят при т-рах от 40 до 170 °С, регенерацию – при 500–650 °С.

Проходя через слой адсорбента, продукт (иногда в виде р-ра в подходящем р-рителе) осветляется; причем первые порции фильтрата, выходящего из перколятора, бесцветны, а последующие окрашены смолистыми в-вами и содержат разл. примеси. Фильтрация через слой адсорбента завершается при достижении заданного предельного значения показателя качества продукта (его цвета, коксуемости или содержания в нем к.-л. примесей).

Адсорбент сравнительно быстро насыщается сорбируемыми компонентами, что требует его регенерации. Для этого проводят десорбцию с применением спец. в-в (десорбентов), способных вытеснить из пор насыщенного отработанного адсорбента поглощенные им компоненты. Десорбентами служат обычно р-рители, обладающие большей адсорбируемостью. Затем адсорбент сушат и охлаждают; периодически его обжигают в печи.

Иногда на объектах небольшой производительности перколяторы соединяют последовательно в батареи (из двух или более аппаратов), что позволяет непрерывно получать целевой продукт.

П. о (в основном отбеливающими землями) наиб. широко применяется для доочистки масел, парафинов и др. нефтепродуктов от таких нежелат. компонентов, как соли нафтеновых к-т и сульфокислот, избирательные р-рители, смолы. Для более радикальных изменений качества масел и глубокой дезароматизации углеводородных жидкостей П. о. малоэффективна.

Периодическая П. о. имеет ряд недостатков: установки громоздки, операции загрузки, выгрузки и регенерации адсорбента трудоемки, в системах находятся значит. кол-ва продукта, адсорбента и р-рителя. Кроме того, в случае вязких углеводородных жидкостей фильтрацию необходимо проводить при повышенных т-рах, что отрицательно сказывается на качестве целевого продукта.

Этих недостатков лишены непрерывные процессы очистки нефтепродуктов путем их фильтрации через слой движущегося адсорбента. Так, модификацией П. о. является т. наз. непрерывная перколяционная доочистка легких и тяжелых масел (после их обработки избират. р-рителями и депарафинизации), к-рая включает стадии обработки масла адсорбентом, регенерации адсорбента, регенерации р-рителя-десорбента. Адсорбентами могут служить, в частности, отбеливающие глины и бокситы с тонкостью помола 0,2–0,5 мм.

Разл. модификации непрерывных процессов адсорбционной очистки нефтепродуктов позволяют широко варьировать режимы и условия обработки разнообразных видов сырья (даже высоковязких в-в), более эффективно использовать избирательность адсорбентов, достигать высоких выходов целевых продуктов хорошего качества со стабильными эксплуатац. характеристиками, исключить применение токсичных селективных р-рителей и серной к-ты (олеума), создать экологически чистые и экономичные произ-ва ассортимента товарных масел, дезароматизированных углеводородных жидкостей, светлых дезодорированных стабильных парафинов, дисперсионных сред и др. продуктов.

В установках для непрерывной противоточной адсорбционной очистки р-р нефтепродукта в легкокипящем инертном р-рителе движется снизу вверх сквозь медленно оседающий компактный слой зернистого адсорбента (в аппаратах шахтного типа) или суспендированный слой мелкодисперсного адсорбсита (в ступенчато-противоточных многосекционных контакторах). В прямоточных адсорбционных контакторах непрерывного действия взаимодействие потока жидкости и адсорбента осуществляется при их параллельном нисходящем движении. Во всех непрерывных процессах адсорбент последовательно проходит через стадии адсорбции и десорбции.

Стадии подготовки адсорбента к многократному использованию (сушка пульпы, окислительная регенерация, охлаж-

дение) осуществляются раздельно в спец. аппаратах. Это позволяет не прерывать процесс и поддерживать в системе стабильные гидродинамич. и технол. режимы адсорбции и десорбции, а также повысить скорость и эффективность массообмена, существенно уменьшить габариты аппаратов, материалоемкость и трудоемкость произ-ва продуктов.

Лит. см. при ст. Адсорбционная очистка *С. З. Левицкий.*

ПЕРМАЛЛОЙ, см. *Никеля сплавы.*

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ, титриметрич. метод анализа, основанный на р-циях: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows 4H_2O + Mn^{2+}$ и $MnO_4^- + 4H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$ (стандартные электродные потенциалы соотв. + 1,52 и + 0,57 В). Титрантом служит водный р-р $KMnO_4$, к-рый в чистом виде очень устойчив и долго хранится. Однако в присут. Mn(II) происходит р-ция: $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows 5MnO_2 + 4H^+$, к-рая ускоряется диоксидом марганца и при понижении кислотности р-ра. Поскольку перманганат калия всегда содержит трудно удаляемые примеси, свежеприготовленный р-р $KMnO_4$ кипятят в течение часа, фильтруют через стеклянный фильтр и хранят в темных склянках, в защищенных от прямого солнечного света местах (т. к. на свету ускоряется разложение $KMnO_4$ на MnO_2 и O_2).

Для определения концентрации титранта используют р-ры с точно известным содержанием (стандартные р-ры) $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 (в присут. ICl или KIO_3 в качестве катализатора), $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Конечную точку титрования в П. устанавливают обычно визуально без индикатора по появлению или исчезновению окраски перманганат-иона (даже $2 \cdot 10^{-6}$ М р-р $KMnO_4$ имеет отчетливую розовую окраску), потенциометрически или амперометрически. При обратном титровании к исследуемому р-ру приливают р-р $KMnO_4$, избыток к-рого оттитровывают р-ром восстановителя, напр. щавелевой к-ты.

П. применяют для определения Fe(II), Sb(III), Mn(II), V(IV), W(V), U(IV), Ti(I), Cr(III), H_2O_2, $H_2C_2O_4$ и ее солей, арсенитов, гидразина и ряда орг. в-в (напр., хлоруксусной и пропионовой к-т в щелочной среде); обратным перманганатометрич. титрованием определяют восстановители, медленно реагирующие с $KMnO_4$, – иодиды, цианиды, роданиды, фосфиты.

П. используют также для косвенных определений. Напр., концентрации очень сильных восстановителей, окисляющихся в обычных условиях растворенным кислородом, – Cr(II), V(II), Ti(III), Nb(III), Mo(III), Cu(I), Sn(II) и др. – устанавливают после их взаимод. с ионами Fe(III) по кол-ву образовавшихся ионов Fe(II), к-рые оттитровывают р-ром $KMnO_4$. Ионы таких металлов, как Ca, Cd, Zn, Pb(II), Co, Ni, РЗЭ, определяют после их осаждения в виде оксалатов. К П. часто относят обратное ферриметрич. титрование, в к-ром при определении окислителей (дихроматов, персульфатов, ванадатов, MnO_2, PbO_2, Pb_3O_4 и др.) их предварительно восстанавливают с помощью Fe(II), избыток к-рого оттитровывают р-ром $KMnO_4$.

Лит.: Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961, с. 41–72, Лайтинен Г. А., Харрис В. Е., Химический анализ, пер. с англ., 2 изд., М., 1979. *Г. В. Прохорова.*

ПЕРМАНГАНАТЫ, см. *Манганаты.*

ПЕРОВСКИТ, минерал $CaTiO_3$, иногда содержит изоморфные примеси. Как правило, Ca замещается на Ce, Ti – на Nb и Ta, что приводит к образованию кнопита $CeTiO_3$ (содержит до 8% оксидов РЗЭ), дизаналита (Ca, Na) (Nb, Ti)O_3 (до 26% Nb_2O_5) и лопарита (Ce, Na, Ca) (Nb, Ti)O_3 (до 32% оксидов РЗЭ). П. кристаллизуется в ромбич. сингонии; *Pcmn*, $a = 5,3370$, $b = 7,6438$, $c = 5,4439$, $z = 4$. Атомы Ca (координац. число 12) находятся внутри кубооктаэдрич. полостей каркаса, образованного октаэдрами, к-рые связаны друг с другом вершинами; атомы Ti находятся внутри октаэдров. П. образует псевдокубич. или октаэдрич. кристаллы с плохой спайностью. Твердость П. по минералогич. шкале 5,5–6,0, плотн. 4000–4300 кг/м³. Парамагнитен. Разлагается кипячением с H_2SO_4 и сплавлением с $KHSO_4$. Крупные кристаллы бесцветные или от темно-коричневого до черного цвета. П. может накапливаться в россыпях. Встречается в основных и ультраосновных породах (кимберлиты, пироксениты и др.), в щелочных породах, пегматитах. Кнопит и дизаналит – характерные минералы карбонатитов. П. – источник Ti, Nb, РЗЭ и ряда др. элементов.

Иногда П. называют хим. соединения ($NaNbO_3$, $BaTiO_3$, $LiNbO_3$ и др.), к-рые в кристаллич. состоянии имеют аналогичную структуру. Предполагают, что значит. часть ниж. мантии Земли состоит из т. наз. силикат-перовскита (Mg, Fe)SiO_3, к-рый имеет такую же структуру. П. назван в честь Л. А. Перовского. *С. Д. Милеев*

ПЕРОКСИДАЗЫ (донор: пероксид водорода оксидоредуктазы), ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие окисление с помощью H_2O_2 разл. неорг. и орг. в-в по схеме:

$$E + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} E_1 \quad (1)$$

$$E_1 + ДН_2 \xrightarrow{k_2} ДН^{\cdot} + E_2 \quad (2)$$

$$E_2 + ДН_2 (\text{или } ДН^{\cdot}) \xrightarrow{k_3} E + ДН^{\cdot} (\text{или } Д) \quad (3)$$

$$2ДН^{\cdot} \rightarrow Д + ДН_2 \quad (4)$$

E, E_1 и E_2 – соотв. исходная П. и ее окисленные формы; $ДН_2$, $ДН^{\cdot}$ и Д – соотв. исходный, полуокисленный и окисленный субстраты; k – константа скорости р-ции.

Р-ция 1 практически необратима ($k_1/k_{-1} > 10^8$). Наиб. медленная стадия – р-ция 3. П. высокоспецифичны к H_2O_2 и обычно обладают широкой специфичностью к субстрату (известны П., проявляющие высокую специфичность).

Наиб. изучена П. из корней хрена (мол. м. 40 тыс.), молекула к-рой состоит из одной полипептидной цепи (308 аминокислотных остатков), связанной ковалентно с 8 олигосахаридными цепями. Молекула содержит также нековалентно связанный гем с атомом Fe(III) у E и Fe(IV) у E_1 и E_2 (у нек-рых П. гем отсутствует). При pH ниже 3 и выше 12 гем-белковый комплекс разрушается.

П. существует в виде неск. форм (изоферментов), состав и соотношение между к-рыми зависит от состояния растения. Для наиб. распространенного изофермента из хрена (П. С) определена аминокислотная последовательность, на основании к-рой синтезирован ген П. Для П. из этого источника установлена корреляция между окислит.-восстановит. потенциалом субстрата и величиной k_2. Наиб. активные субстраты – *п*- и *о*-замещенные фенолы и ароматич. амины, для к-рых $k_3 \geqslant 10^4$ M^{-1} c^{-1}.

Оптим. каталитич. активность П. из разных источников в р-циях с орг. субстратами при pH 5–7, с неорганическими при pH 4. Ингибиторы П. – ионы, образующие прочные комплексы с катионом Fe(CN^-, N_3^-, S_2^- и др.).

П. широко распространены в животных и растит. клетках (могут находиться как в связанном с клеточной стенкой состоянии, так и в цитоплазме); они участвуют в фотосинтезе, энергетич. обмене, в трансформации пероксидов и в-в, чужеродных организму. Активность П. и изоферментный состав значительно изменяются при стрессовых состояниях, ранении, вирусном или микробном инфицировании организма.

Используют П. в аналит. целях (напр., для определения микроколичеств H_2O_2, ароматич. аминов, загрязнений в окружающей среде), а также в иммуноферментном анализе. Данные по пероксидазной активности учитывают при селекции растений (чем выше эта активность, тем устойчивее к инфекции растения). Перспективно применение П. для селективного окисления орг. соединений, а также для глубокой очистки сточных вод от ароматич. соединений.

Лит.: Неорганическая биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1978, с. 434–68, Угарова Н. Н., Лебедева О. В., «Биохимия», 1978, т. 43, в. 10, с. 1731–40, Андреева В. А., Фермент пероксидаза, М., 1988 *Н. Н. Угарова*

ПЕРОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, содержат группировку из связанных между собой двух

атомов О. Употребляют также назв. дикислородные соединения. Общее св-во большинства пероксидных соед. (П.с.) – способность сравнительно легко выделять кислород (при нагр., при действии воды или др. в-в), поэтому иногда говорят, что кислород в них присутствует в активной форме и наз. его активным кислородом.

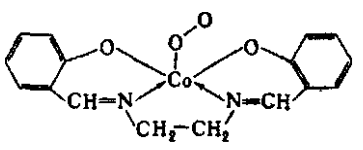
Различают ионные и ковалентные П. с. Дикислородная группировка может существовать в трех ионных формах, поэтому ионные П. с. подразделяют на три осн. группы: пероксиды с ионом O_2^{2-}; супероксиды (гипероксиды) с ионом O_2^-; *диоксигенильные соединения* с ионом O_2^+. К ионным П. с. относят также *озониды неорганические*, гидропероксиды и соли пероксония, содержащие соотв. ионы O_3^-, HO_2^-, $H_3O_2^+$. Среди ионных П. с. только пероксиды диамагнитны и не окрашены (или их окраска не связана с пероксидной группой), остальные парамагнитны и, как правило, ярко окрашены.

Ковалентные П. с. имеют общую ф-лу R—O—O—R′, где R и R′ – неорг. радикалы или атомы. К этой группе относят *водорода пероксид*, пероксокислоты, пероксосольваты, хлорперокситрифторметан CF_3OOCl, соед. с цепочкой из трех атомов О, напр. CF_3OOOCF_3, и др. Ионы O_2^{2-} и O_2^- могут образовывать координац. связи с ионами переходных и непереходных элементов, соответствующие соед. входят в группу комплексных П. с., близких по св-вам к ковалентным П. с. Диоксидифторид O_2F_2, соед. с цепочкой из трех атомов О (напр., CF_3OOOCF_3) и нек-рые другие также можно отнести к П. с. К комплексным П. с. следует отнести соед., обратимо отдающие кислород, – комплексы с мол. кислородом, важнейший из к-рых – оксигемоглобин. Энергия, длина и порядок связи О—О в молекуле П. с. зависят от заряда на группе O_2 (табл. 1).

Табл. 1. – ХАРАКТЕРИСТИКА СВЯЗИ О—О

Показатель	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Энергия связи, кДж/моль	642	494	~390	~200
Длина связи, нм	0,112	0,121	0,128	~0,15
Порядок связи	2,5	2	1,5	1

Примеры П. с. – ионные пероксиды и гидропероксиды Na_2O_2, BaO_2, NH_4OOH; координац. пероксиды и гидропероксиды $[Nb(O_2)_4]^{3-}$, $[Ti(O_2)F_5]^{3-}$, $[BF_3OOH]^-$; пероксокислоты и их соли H_2CO_4, $KHSO_5$; пероксосольваты $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$; соли пероксония $H_3O_2^+AsF_6^-$, $H_3O_2^+SbF_6^-$; ионные супероксиды NaO_2, KO_2, $Ca(O_2)_2$; координац. супероксиды $[Co(O_2)(CN)_5]^{3-}$, $[\{Co(NH_3)_5\}_2(O_2)]^{5+}$; озониды KO_3, RbO_3, CsO_3; комплексы с мол. кислородом – соед. ф-лы *A* («салькомин»); соли диоксигенила O_2BF_4, O_2PtF_6.



A

Пероксиды. *Пероксиды щелочных металлов* M_2O_2 – бесцв. кристаллы, решетка к-рых построена из ионов O_2^{2-} и M^+ (табл. 2). В водном р-ре полностью гидролизуются до MOH и H_2O_2, в случае П. с. Li и Na гидролиз в значит. степени обратим; из водно-пероксидного р-ра кристаллизуются пероксосольваты, напр. $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, $Na_2O_2 \times 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. Известны также $K_2O_2 \cdot nH_2O_2$ ($n = 2{,}4$). Состав сольватов определяется т-рой и концентрацией H_2O_2 и щелочи в р-ре. M_2O_2 реагируют с парами воды и с CO_2, выделяя O_2 и образуя MOH и M_2CO_3. Активность M_2O_2 в этой р-ции растет от Li_2O_2 к Cs_2O_2. На этой р-ции основано применение Li_2O_2 и Na_2O_2 в качестве компонентов регенеративных в-в в дыхат. аппаратах изолирующего типа. M_2O_2 – довольно активные окислители, мн. орг. в-ва (спирты, эфиры и др.) воспламеняются в контакте с ними.

Табл. 2. – СВОЙСТВА ПЕРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Сингония (пространств. группа)	Рентгеновская плотн., г/см³	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{обр}$, кДж/моль	C°_p, Дж/(моль·К)
Li_2O_2	Гексагон. (*P6*)	2,36	−634	−573	74,9
Na_2O_2	Гексагон. (*P62*)	2,61	−510	−449	89,3
K_2O_2	Ромбич. (*Cmca*)	2,39	−496	−379	90,8
Rb_2O_2	Ромбич. (*Immm*)	3,79	−450	−392	92,9
Cs_2O_2	Ромбич. (*Immm*)	4,80	−450	−394	95,0
MgO_2	Кубич. (*Pa3*)	3,29	−550	–	–
CaO_2	Тетрагон. (*I4/mmm*)	3,18	−662	–	–
SrO_2	Тетрагон. (*I4/mmm*)	4,71	−637	–	
BaO_2	Тетрагон. (*I4/mmm*)	5,64	−623	–	
ZnO_2	Кубич. (*Pa3*)	5,60	−350	–	
CdO_2	Кубич. (*Pa3*)	6,36	−250	–	–

Пром. способом производят только *натрия пероксид* и немного Li_2O_2 (из LiOH и H_2O_2 в воде с послед. сушкой сольвата).

Пероксиды элементов II группы MO_2 образуют все щел.-зем. металлы. Бесцв. кристаллы, малогигроскопичны. Т-ра распада MO_2 растет от Mg к Ba, причем в случае соед. Ba и Sr р-ция $MO_2 \rightleftarrows MO + {}^1/_2\,O_2$ обратима; давление диссоциации $p \cong 0{,}1$ МПа для BaO_2 при 843 °С, для SrO_2 при 365 °С. MgO_2 и CaO_2 необратимо разлагаются при 330–430 °С.

Пероксиды щел.-зем. металлов как твердые окислители и оксигенирующие агенты химически менее активны, чем пероксиды щелочных металлов, их реакц. способность проявляется при повыш. т-рах. В отсутствие влаги BaO_2 реагирует с N_2O с образованием $Ba(NO_2)_2$ и N_2 при 500–600 °С, с NO_2, давая $Ba(NO_3)_2$, при 120–140 °С, с NH_3 выше 500 °С. В присут. паров воды эти р-ции, а также поглощение CO_2 идут при более низкой т-ре. BaO_2 окисляет оксиды металлов при 230–430 °С с образованием солей Ba или смешанных оксидов; напр., с Cr_2O_3 дает $BaCrO_4$, с MnO, Mn_3O_4 и MnO_2 – $BaMnO_4$.

Пероксиды щел.-зем. металлов устойчивы к действию воды, их гидролиз протекает медленно; из р-ров H_2O_2 в воде или $M(OH)_2$ и H_2O_2 в воде они кристаллизуются в виде кристаллогидратов и пероксосольватов состава $MO_2 \cdot 8H_2O$, $MO_2 \cdot 2H_2O_2$ и $MO_2 \cdot H_2O_2$. Октагидраты довольно устойчивы, теряют воду ок. 400 °С без разложения. Пероксосольваты менее устойчивы, их термич. распад в вакууме протекает по двум параллельным направлениям – отщепление и разложение кристаллизационной H_2O_2 и диспропорционирование по схеме $2(MO_2 \cdot 2H_2O_2) \rightarrow M(O_2)_2 + M(OH)_2 + 3H_2O + 1{,}5O_2$. Макс. содержание $M(O_2)_2$ в смеси в случае Ba ~ 10%, в случае Sr ~ 30%, Ca до 60%, Mg ок. 1%.

Пероксиды щел.-зем. металлов получают р-цией их гидроксидов с водной H_2O_2 или взаимод. р-ра H_2O_2 с р-рами солей в присут. NH_3 с послед. сушкой выпавшего сольвата. При получении MgO_2 из $Mg(OH)_2$ концентрация р-ра H_2O_2 более 30%, после сушки препараты содержат не менее 0,5 моля H_2O на моль MgO_2. BaO_2 получают также р-цией BaO с O_2 воздуха при 330–530 °С. BaO_2, CaO_2 и небольшие кол-ва MgO_2 производят в пром. масштабе. BaO_2 (см. также *Бария оксид*) – компонент трассирующих составов, капсюлей-детонаторов и запалов замедленного действия, ВВ, термитных смесей, твердых источников O_2, катализаторов полимеризации олефинов. CaO_2 применяют для очистки сточных вод, для отбеливания бумаги и пряжи, в хлебопечении для улучшения пластич. св-в теста, в качестве добавки к удобрениям для рисовых плантаций, в составе регенеративных в-в, для вулканизации полисульфидных каучуков и

др. MgO_2 входит в состав антисептич. ср-в и отбеливающих композиций. Все пероксиды служат, кроме того, эффективными бактерицидными, спорошидными и деконтаминирующими ср-вами.

Пероксиды Zn и Cd имеют кремовую окраску, вызванную, по-видимому, примесью супероксидов. Получают их действием H_2O_2 на оксид, гидроксид или водно-аммиачный р-р соли Zn или Cd, ZnO_2 – также р-цией $Zn(NO_3)_2$ с NaO_2 в жидком аммиаке. ZnO_2 – компонент мазей для лечения ран и ожогов, для предотвращения газовой гангрены; используется при вулканизации и полимеризации. Пероксид HgO_2 известен в двух модификациях – желтой α, взрывающей при нагр. и ударе, и более стабильной красно-оранжевой β.

Гидропероксиды $M^+HO_2^-$ – кислые соли H_2O_2; малостабильны; присутствуют в щелочных водных р-рах H_2O_2. В кристаллич. состоянии надежно установлено существование только $(NH_4)^+HO_2^-$ (т. пл. 22–23 °С, при 45 °С полностью разлагается на NH_3, H_2O и O_2). Вопрос о принадлежности др. соединений эмпирич. ф-лы MOOH, где M – щелочной металл или $(Alk)_4N^+$, к гидропероксидам или пероксосольватам $M_2O_2 \cdot H_2O_2$ не решен.

Супероксиды. Супероксиды щелочных металлов MO_2 – кристаллы (табл. 3), окрашены в разл. оттенки желтого цвета; термохроны – с ростом т-ры интенсивность окраски усиливается, а ниже 100 К окраска почти исчезает; полиморфны. NaO_2 и KO_2 немного раств. в жидком NH_3, а в присут. краун-эфиров KO_2 хорошо раств. в ДМСО и др.

Табл. 3.-СВОЙСТВА СУПЕРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Сингония (пространств. группа)	Рентгеновская плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	C^0_p, Дж/(моль·К)
NaO_2	Кубич. (*Fm3m*)	2,21	−261	−219	71,88
KO_2	Тетрагон. (*I4/mmm*)	2,17	−283	−238	77,53
RbO_2	Тетрагон. (*I4/mmm*)	3,12	−279	−234	77,57
CsO_2	Тетрагон. (*I4/mmm*)	3,76	−286	−242	79,1

неводных средах. LiO_2 термически неустойчив, в индивидуальном виде не выделен; образуется при действии O_3 на суспензию Li_2O_2 в хладоне 12 ниже 170 К или в аргоновой матрице при совместной конденсации паров Li и O_2 при 14 К. Остальные MO_2 при комнатной т-ре в отсутствие влаги и CO_2 вполне стабильны. Термич. распад MO_2 идет через промежут. образование M_2O_2 и твердых р-ров MO_2 в M_2O_2, стадия $2MO_2 \rightleftarrows M_2O_2 + O_2$ обратима. При 157 °С время полураспада 6 сут, при 252 °С – ок. 1 ч, добавки V_2O_5 заметно ускоряют распад. Скорость термич. распада NaO_2 зависит также от дефектности кристаллов. KO_2, RbO_2 и CsO_2 более устойчивы, разлагаются при 390–600 °С. Т-ры плавления супероксидов MO_2 можно определить только под давлением O_2; только для KO_2 относительно надежно измерена т. пл. 511 °С. Р-ция MO_2 с избытком воды идет по схеме: $2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$, в присут. катализатора, напр. MnO_2, и при повыш. т-ре – по схеме: $2MO_2 + H_2O \rightarrow 2MOH + {}^3/_2O_2$ с выделением 305 л O_2 на 1 кг NaO_2 и 236 л O_2 на 1 кг KO_2. Супероксиды Na и K реагируют с влажным CO_2 при ~ 20 °С с выделением всего активного O_2 и образованием карбонатов, однако в отсутствие паров воды р-ция с CO_2 начинается лишь при ~ 100 °С. NaO_2 и KO_2 с CO при 100–180 °С образуют карбонаты, с SO_2 в присут. небольшого кол-ва паров воды – M_2SO_4, при ~ 20 °С с NO_2 – MNO_3; раств. в расплавах фторидов и нитратов щелочных металлов, напр. т. пл. эвтектич. сплава KO_2 (34 мол. %) с KNO_3 222 °С. Под действием O_3 или атомарного O супероксиды MO_2 превращ. в озониды MO_3. Выделены супероксиды тетраалкиламмония, напр.: $[(CH_3)_4N]O_2$ и $[(C_2H_5)_4N]O_2$ – кристаллы; устойчивы ниже 60 °С, при нагр. взрывают; хорошо раств. в жидком NH_3 и орг. р-рителях.

Супероксиды щел.-зем. металлов $M(O_2)_2$ образуются в смеси с $M(OH)_2$ и MO_2 при вакуумно-термич. обработке $MO_2 \cdot 2H_2O_2$, где M = Ca, Sr, Ba. Термич. устойчивость $M(O_2)_2$ тем ниже, чем выше содержание его в смеси. Для $Ca(O_2)_2$ рассчитаны $\Delta H^0_{обр}$ и $\Delta G^0_{обр}$ соотв. – 395 и – 322 кДж/моль. По окраске и хим. св-вам супероксиды щел.-зем. и щелочных металлов похожи, но первые менее активны.

В пром-сти KO_2 получают р-цией K с O_2 ок. 327 °С (расплавл. K с помощью форсунки впрыскивают в воздух, обогащенный O_2). Аналогично можно синтезировать RbO_2 и CsO_2, но не NaO_2, к-рый получают медленным нагреванием Na_2O_2 до 230–430 °С в автоклаве при давлении O_2 10–15 МПа. Продукт содержит 85–95% NaO_2; более чистый NaO_2 м. б. получен действием O_2 на Na в среде 1, 2-диметоксиэтана в присут. флуорена или бензофенона при нормальных условиях. NaO_2 и KO_2 – компоненты регенеративных в-в, используемых для поддержания постоянного состава атмосферы в замкнутых обитаемых помещениях.

Пероксокислоты. Неустойчивы и в своб. состоянии, и в водном р-ре, но соли нек-рых из пероксокислот стабильны. *Пероксобораты* – наиб. многочисл. группа солей пероксокислот. Известны два пероксокарбонатных аниона – пероксомонокарбонат CO_4^{2-} и пероксидикарбонат $C_2O_6^{2-}$. Их щелочные соли устойчивы в обычных условиях, но распадаются при небольшом нагревании; так, $KHCO_4$ при 60–80 °С экзотермически распадается на K_2CO_3, CO_2, O_2 и H_2O, $K_2C_2O_6$ разлагается при 140–160 °С эндотермически на K_2CO_3, CO_2 и O_2. Пероксоазотная к-та HNO_4 ($HOONO_2$) малоустойчива даже в разб. р-ре; ее образование в разреженном газе по р-ции $HO_2^{\cdot} + NO_2 \rightleftarrows HOONO_2$ играет важную роль в каталитич. стратосферных циклах, включающих оксиды азота и радикалы $HO^{\cdot}$ и $HO_2^{\cdot}$. Соли HNO_4 неизвестны, но ее ковалентные производные $ROONO_2$, где $R = CH_3CO$, CCl_3, CF_3, вполне стабильны. Соли монопероксофосфорной к-ты H_3PO_5 не выделены, а пероксополифосфаты известны, напр. $Na_4P_2O_8$ и $K_4P_2O_8$. Сера образует две пероксокислоты – монопероксосерную H_2SO_5 (к-та Каро) и более стабильную пероксодисерную $H_2S_2O_8$, выделенную в своб. состоянии в виде бесцв. кристаллов с т. пл. 65 °С. Пероксокислоты и их соли получают анодным окислением соответствующих простых к-т и солей или р-цией их с H_2O_2. Пероксосерные к-ты – промежут. продукты при электрохим. получении H_2O_2 из р-ров H_2SO_4. Пероксокислоты галогенов неизвестны.

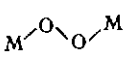
Пероксосольваты (пероксогидраты, пергидраты, гидропероксидаты) – продукты присоединения (в результате образования водородных связей) H_2O_2 к анионам неорг. или орг. к-т и нек-рым нейтральным молекулам. Кристаллы; могут служить твердыми носителями H_2O_2. Наиб. известны *натрия пероксокарбонат* $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$ и соед. H_2O_2 с мочевиной $CO(NH_2) \cdot H_2O_2$ (гидроперит). Большинство пероксосольватов термически неустойчивы, отщепление и распад присоединенной H_2O_2 происходит при 82–147 °С. При растворении в воде пероксосольваты распадаются на исходные компоненты. Связь H_2O_2 с анионом к-ты тем прочнее, чем выше отрицат. заряд и меньше число атомов аниона. Известны пероксосольваты фторидов, напр. $KF \cdot n\,H_2O_2$, где $n = 1, 2, 3$, оксалатов $M_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$, сульфатов, напр. $(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O_2$, и др. Получают пероксосольваты кристаллизацией из водных р-ров, содержащих H_2O_2 и соответствующую соль. Пероксокарбонат Na и гидроперит производят в пром-сти; их р-ры применяют для отбеливания, дезинфекции и в др. областях, где используют H_2O_2.

В очень кислых средах молекула H_2O_2 присоединяет H^+ и образует пероксониевый катион $[HOOH_2]^+$, соли к-рого $H_3O_2^+AsF_6^-$, $H_3O_2^+Sb_2F_{11}^-$, $H_3O_2^+SbF_6^-$ выделены из р-ра в безводном HF; все они распадаются при 22–47 °С на O_2 и соли H_3O^+.

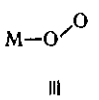
Координационные пероксиды и супероксиды. Наиб. характерны соед. с O_2^{2-}. Один ион металла м. б. координирован с 1–3 и даже 4 ионами O_2^{2-}, в последнем случае вся координац. сфера комплекса занята пероксолигандами, напр. $[V(O_2)_4]^{3-}$, $[Cr(O_2)_4]^{3-}$. Пероксокомплексы со смешанными лигандами $[ML_x(O_2)_y]^{n\pm}$, где L – неорг. анион или молекула или орг. донорный лиганд. Структура металл-дикислородных фрагментов в большинстве случаев относится к одному из трех видов: тип I – только для O_2^{2-}, II – для O_2^{2-} и O_2^-, III – для O_2^- и O_2^0.

B

I



II



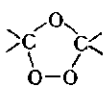
III

Пероксокомплексы типа I особенно характерны для Cr, Ti, V, Mo, Nb, Zr, Ta, W, Hf, U. Пероксо- и супероксокомплексы типа II преобладают у Co, Cu, Rh, Ru, Cr, Fe, напр. $[\{Co(CN)_5\}_2(O_2)]^{5-}$. В нек-рых комплексах Cu, Rh, Pt группировка типа II входит в цикл (ф-ла *B*). Тип III характерен для супероксокомплексов Co, Cr, Ru, Rh, Mn и мн. комплексов Fe, Co, Cu и др. с мол. O_2. Супероксокомплекс $[\{Al(CH_3)_3\}_2(O_2)]^-$ относится к типу III, ковалентные П. с. – к типу II. Пероксокомплексы получают взаимод. солей или комплексов соответствующего металла с H_2O_2, супероксокомплексы – из $M^+O_2^-$ или прямой р-цией O_2 с металлокомплексами. Комплексы с мол. O_2 используют для переноса и концентрирования O_2 и для изменения его реакц. способности («активация лиганда»). Пероксокомплексы Mo и V применяют для эпоксидирования олефинов, напр. в пром-сти – для получения пропиленоксида.

Лит. Вольнов И. И., Перекисные соединения щелочных металлов, М., 1980; его же, Перекисные соединения щелочноземельных металлов, М., 1983.

В. Я. Росоловский

ПЕРОКСИ́ДНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, содержат группировку из связанных между собой двух атомов О. Различают собственно пероксиды ROOR′ (R и R′ – орг. радикалы), гидропероксиды ROOH и озониды, напр. соед. ф-лы I.



I

В пероксидных соед. (П.) один или оба радикала м. б. присоединены к группе OO через гетероатомы, напр. P, S, Si, металл и др. (элементоорг. пероксиды). П. включают след. типы соед.: пероксиды и гидропероксиды алкилов и аралкилов; ацилгидропероксиды RC(O)OOH (пероксикислоты, надкислоты, перкислоты); пероксиэфиры RC(O)OOR′; диацилпероксиды RC(O)OOC(O)R′; эфиры моно- и дипероксиугольной к-т ROC(O)OOR′ и $(ROO)_2CO$; пероксидикарбонаты ROC(O)OOC(O)OR′; алкилпероксикарбаматы ROOC(O)NHR′; *гем*-диперокси́ды $RR'C(OOR')_2$; циклич. пероксиды, содержащие группу OO в цикле, напр. *1,2-диоксетан*; пероксиды, содержащие гидрокси-, гидропероки- и др. группы, напр. 1-гидроксигидропероксиды RR′C(OH)OOH, пероксиды 1-гидроксиалкилов $[RR'C(OH)O—]_2$, гидрокси(гидропероки)пероксиды RR′C(OH)OOC(OOH)RR′, пероксиды 1-гидропероксиалкилов $[RR'C(OOH)O—]_2$.

В природе П. находят в продуктах окисления орг. в-в; из хеноподиевого масла выделен циклич. пероксид – *аскаридол*; в атмосфере фотохим. смога обнаружены *пероксинитраты*. П. – интермедиаты биосинтеза простагландинов и стероидных гормонов; влияют на активность мембраносвязанных ферментов липидного обмена. П. – жидкости (метилпероксид CH_3OOCH_3 – газ, т. кип. 13 °C) или твердые в-ва, напр. *ацетила пероксид*; обычно плохо раств. в воде, хорошо – в орг. р-рителях; легко воспламеняются и горят, нек-рые со взрывом (с увеличением мол. массы их взрывчатые св-ва уменьшаются). При нагр., ударе и попадании загрязнений П. могут разлагаться, в нек-рых случаях со взрывом; особенно опасно попадание даже следовых количеств тяжелых металлов и их солей. Нек-рые П., напр. кремнийорг. пероксиды, стабильны до 100 °C и выше. Работа с П. требует большой осторожности.

ИК спектры П. имеют характеристич. полосы при 830–890 $см^{-1}$ (валентные колебания группы OO, слабое поглощение), 3545–3562 $см^{-1}$ (валентные колебания H—O в своб. группе HOO), для группы C=O поглощение в области 1750–1760 $см^{-1}$ (пероксиэфиры), 1740–1760 $см^{-1}$ (пероксикислоты), дублет 1780–1820 и 1760–1796 $см^{-1}$ (диацилпероксиды). Пероксидная группа слабо поглощает в области 350–250 нм. В спектрах комбинац. рассеяния наиб. интенсивная полоса поглощения в области 820–900 $см^{-1}$ (валентные колебания группы OO).

Потенциалы полуволн восстановления на ртутном капельном электроде (относительно нормального каломельного электрода) для гидропероксидов 0,6–0,9; пероксикислот 0–0,1, диацилпероксидов 0,1–0,2; пероксиэфиров 0,8–1,1; пероксидов алкилов и аралкилов 1,4–2,1 В.

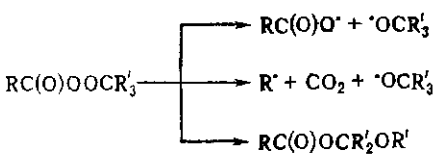
П. – термически нестабильны, термолиз их протекает обычно по связи O—O с образованием своб. радикалов, напр. $ROOR' \rightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OR'$ (см. табл.).

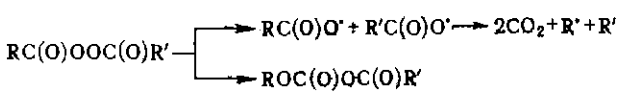
ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

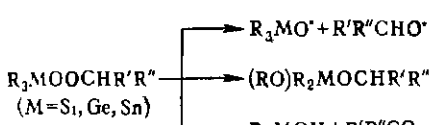
Соединение	T разл., °C*	Энергия активации, кДж/моль
Пероксидикарбонаты ROC(O)OOC(O)OR	45–47	113–126
Диацилпероксиды RC(O)OOC(O)R	50–75	118–134
Пероксиэфиры RC(O)OOR	49–107	118–156
гем-Диперокси́ды $(ROO)_2CRR$	90–110	
Алкилпероксиды ROOR	113–130	142–167
Гидропероксиды ROOH	117–172	115–172

* T-ра, при к-рой за 10 ч распадается $\frac{1}{2}$ в-ва

При термолизе пероксиэфиров, несимметричных диацилпероксидов, пероксидов, содержащих α-H-атомы, а также элементоорг. пероксидов наряду с гомолизом происходят перегруппировки, напр.:







При гомолитич. распаде в р-рителях первичные радикалы могут отрывать атом H от молекулы р-рителя с образованием вторичных радикалов, к-рые димеризуются, напр.:

$$CH_3^{\cdot} + CH_3COOH \rightarrow CH_4 + {}^{\cdot}CH_2COOH;\ 2{}^{\cdot}CH_2COOH \rightarrow (CH_2COOH)_2$$

Гидропероксиды легко образуют своб. радикалы при взаимод. с переходными металлами, напр.:

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO^{\cdot} + Fe^{3+} + OH^{-}$$

α-Гидроксигидропероксиды в присут. воды распадаются с выделением H_2O_2 (один из пром. методов получения пероксида водорода); для алкоксигидропероксидов требуется нагревание с водой, напр.:

$$(CH_3)_2C(OH)OOH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O_2$$

$$CH_3CH(OC_2H_5)OOH + H_2O \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5OH + H_2O_2$$

Гидропероксиды – слабые к-ты и дают соли со щелочными и щел.-зем. металлами, что часто используется для их выделения.

При действии HI, $SnCl_2$, $LiAlH_4$ и др. гидропероксиды восстанавливаются до спиртов; восстановление пероксидов происходит с трудом и неполно.

П. окисляют амины, фосфины, сульфиды и др. (см., напр., *Бензоилпероксид, трет-Бутилгидропероксид*); пероксикислоты эпоксидируют олефины (см. *Надбензойная кислота, Надуксусная кислота*). Радикалы диацилпероксидов, образующиеся при их разложении, присоединяются к олефинам и особенно к их производным (виниловым мономерам), инициируя радикальную полимеризацию:

$$RC(O)O^{\cdot} + \text{>C=C<} \longrightarrow RC(O)O\text{–}\overset{|}{C}\text{–}\overset{|}{C}^{\cdot}$$ и т. д.

Диацилпероксиды, диалкилпероксидикарбонаты, пероксиэфиры и др. широко используются в качестве инициаторов полимеризации.

Пероксидная группа вводится в орг. молекулу действием O_2, O_3, H_2O_2 или его солей, а также р-циями с другими П.

Автоокисление углеводородов приводит к гидропероксидам и пероксидам, а автоокисление альдегидов – к пероксикислотам:

$$RH + O_2 \longrightarrow ROOH$$

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow$$

$$RCHO + O_2 \longrightarrow RC(O)OOH$$

Пероксиды и гидропероксиды образуются также при прямом алкилировании H_2O_2 и его солей спиртами, эфирами, алкилгалогенидами, диалкилсульфатами и др.:

$$RX + H_2O_2 \rightarrow HX + ROOH;\ ROOH + RX \rightarrow ROOR + HX$$

X = OH, Cl, Br, HSO_4, RCOO и др.

Ацилирование H_2O_2, ROOH и их солей к-тами, ангидридами, хлорангидридами и др. в присут. к-т и оснований приводит к образованию пероксикислот (р-ция 1), диацилпероксидов (2, 3), пероксиэфиров (4):

$$RC(O)X + H_2O_2 \begin{cases} \rightarrow RC(O)OOH & [1] \\ \rightarrow RC(O)OOC(O)R & [2] \end{cases}$$

X = Cl, Br, OH, RC(O)O, 1-имидазолил

$$RC(O)OOH + (R'CO)_2O \rightarrow RC(O)OOC(OR') + R'COOH \quad (3)$$

$$RC(O)X + R'OOH \rightarrow RC(O)OOR' \quad (4)$$

При взаимод. карбонильных соед. с H_2O_2 или гидропероксидами в зависимости от условий получают разл. П., напр.:

$$R_2CO + H_2O_2 \rightleftarrows R_2C(OH)OOH \overset{R_2CO}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows R_2C(OH)OOC(OH)R_2 \xrightarrow[-H_2O]{H_2O_2,\ H^+} R_2C(OH)OOC(OOH)R_2$$

$$R_2CO + R'OOH \rightleftarrows R_2C(OH)OOR' \xrightarrow[-H_2O]{R'OOH,\ H^+} R_2C(OOR')_2$$

Элементоорг. пероксиды получают автоокислением элементоорг. соед. Mg и Tl; пероксидные соед. Mg можно применять для синтеза других П.:

$$RMgX + O_2 \xrightarrow{-60\ ^\circ C,\ \text{эфир}} ROOMgX$$

$$ROOMgX + R'_nMX \xrightarrow[-MgX_2]{} R'_nMOOR\ (M - \text{металл})$$

X – галоген, алкоксигруппа и др.

Элементоорг. пероксиды м. б. получены также нуклеоф. замещением функц. групп металлоорг. соединений на алкилпероксидную группу; в качестве исходных пероксидов используют алкилгидропероксиды или их соли (Li, Na, K):

$$R_nMX_m + R'OOH \rightleftarrows R_nM(OOR')_m + mX$$

R = Alk, Ar, OAlk, OAr; X = H, OH, NH_2, Hal, Alk, Ar, OAlk, OAr, OAc и др.; $n \geqslant 1$, $m \geqslant 1$ (определяются валентностью металла)

Для нек-рых металлоорг. соед. эта р-ция протекает обратимо, и для смещения равновесия в сторону образования пероксидов вводят основания (NH_3, амин и др.) или водоотнимающие ср-ва (безводный Na_2SO_4 или $MgSO_4$).

Р-ции нуклеоф. замещения применяют также для синтеза соед. типа R_nMOOMR_n или $R_nMOOM'R_m$ (R = Alk, Ar; M = Tl, Si, Ge, Sn; M' = Si, Ge, Pb, Sb; $n = 2,3$; $m = 3,4$).

Озониды (см. ф-лу I) получают действием O_3 на непредельные соединения.

Для определения П. наиб. широко используют иодометрич. метод, основанный на количеств. выделении иода из р-ров KI, напр.: $ROOH + 2I^- \overset{H^+}{\rightarrow} ROH + I_2 + H_2O$. Реакц. способность П. в этой р-ции снижается в ряду пероксикислоты > диацилпероксиды > гидропероксиды > озониды > пероксиэфиры > алкилпероксиды. Для анализа применяют также хроматографию, спектроскопию, полярографию.

П. широко используют во мн. отраслях народного хозяйства при синтезе и переработке полимеров в качестве инициаторов полимеризации и теломеризации, вулканизующих агентов. П. – исходное сырье в многотоннажных произ-вах получения ацетона, фенола, H_2O_2 на основе *кумилгидропероксида* и др.

П. применяют также как отбеливатели тканей и пищ. продуктов, добавки к дизельному топливу. Из элементоорг. пероксидов используют ацетилциклогексилсульфонилпероксид $C_6H_{11}SO_2OOC(O)CH_3$ в качестве инициатора суспензионной и эмульсионной полимеризации, кремнийорг. пероксид $[(CH_3)_3COO]_3SiCH{=}CH_2$ как вулканизующий агент.

П. раздражают кожу и слизистые оболочки.

В мире производится ок. 100 различных П. в чистом виде, а также в виде паст, смесей с мелом, суспензий. Произ-во П. в США ок. 30–40 тыс. т/год (1980).

Лит.: Антоновский В. Л., Органические перекисные инициаторы, М., 1972; Антоновский В. Л., Буданова М. М., Аналитическая химия органических пероксидных соединений, М., 1978; Organic peroxides, ed. by D. Swern, v. 1–3, N.Y., 1970–72; The chemistry of peroxides, ed. by S. Patai, Chichester, 1983.

В. Л. Антоновский.

ПЕРОКСИНИТРА́ТЫ, эфиры пероксиазотной к-ты общей ф-лы R—OO—NO_2, где R – алкил, ацил. Обнаружены в воздухе, как продукты фотохим. смога.

П.– жидкости; плохо раств. в воде, в щелочных р-рах гидролизуются. Наиб. исследован ацетилпероксинитрат $CH_3C(O)OONO_2$, т. кип. 104–108 °С.

П распадаются с образованием своб. радикалов: $ROONO_2 \rightarrow RO^{\cdot} + NO_2$.

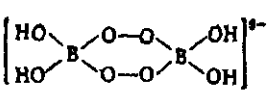
Получают П. в смоговых газовых камерах, имитирующих фотохим. процессы загрязненной атмосферы. П. могут быть получены также окислением альдегидов $RCHO + O_2 + Na_2O_5 \rightarrow RC(O)OONO_2 + HNO_3$; нитрованием пероксикислот и фотохим. разложением алкилнитритов в присут. O_2.

П обладают сильным фототоксическим и слезоточивым (особенно бензоилпероксинитрат) действием; взрывоопасны.

Лит Антоновский В. Л. Химия пероксинитратов компонентов фотохимического смога. М., 1989

В. Л. Антоновский

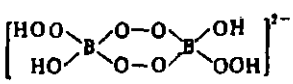
ПЕРОКСОБОРА́ТЫ (пербораты), соли, анионы к-рых содержат группу B—O—O. В своб. состоянии известны П. щелочных и щел.-зем. металлов, аммония, Mg и Zn. В



I

литературе используют неск. способов изображения состава П хим. ф-лами, дающими, как правило, неверное представление об их структуре и мол. массе. Так, соль, изображаемая ф-лами $MBO_3 \cdot H_2O$, $MBO_2 \cdot H_2O_2$ или $M_2B_2O_6 \cdot 2H_2O$, построена из катионов M^+ и ди-μ-пероксотетрагидроксодиборат-анионов ф-лы I. Шестичленный цикл B_2O_4 имеет конформацию кресла, длина связи O—O 0,1480 нм, B—O 0,1495 нм, B—OH 0,1442 нм. Этот анион содержат все известные П. щелочных металлов и Mg как в безводном состоянии, так и в виде тетра- и гексагидратов (M = Na), дигидрата (M = Li), сольватов с одной молекулой CH_3OH (M = Ca, Sr) и с двумя молекулами CH_3OH (M = Ba).

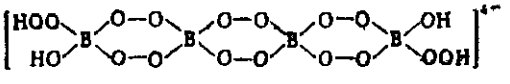
П., изображаемые ф-лами $MBO_4 \cdot H_2O$, $MBO_3 \cdot H_2O_2$ или $M_2B_2O_8 \cdot 2H_2O$, где M = Li, Na, K, Ca, Ba (соли щел.-зем.



II

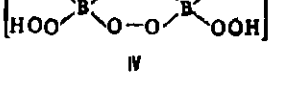
металлов выделены в виде сольватов с CH_3OH), содержат анион строения II.

Соли состава $MBO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $M_2B_2O_8 \cdot H_2O$, $M_2B_2O_7 \cdot H_2O_2$ или $M_4B_4O_{16} \cdot 2H_2O$ (иссольватированные в случае M = Na,



III

K, Rb и Cs, сольваты с CH_3OH при M = Ca, Ba) содержат анион III. Наиб. богаты активным кислородом высшие П., изображаемые ф-лами $MBO_5 \cdot H_2O$, $MBO_4 \cdot H_2O_2$ или $M_2B_2O_{10} \cdot 2H_2O$; они содержат анион строения IV. К ним



IV

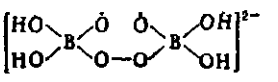
относят пероксобораты Na, Rb и Ba, выделенные в виде сольватов с CH_3OH.

П.– кристаллы. Кристаллич. структура известна только для $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ (см. *Натрия пероксоборат*), а также $Li_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$ – кристаллы моноклинной сингонии (a = 0,7040 нм, b = 0,7880 нм, c = 0,5085 нм, β = 97,98°, z = 2, пространств. группа $P2_1/c$), рентгеновская плотн. 1,997 г/см³.

В водном р-ре П. подвергаются обратимому гидролизу:

$$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows 2B(OH)_4^- + 2H_2O_2$$

В обычных условиях П. стабильны. При быстром нагревании (~ 10 град/мин) П. щелочных металлов в интервале 150–200 °С теряют воду и O_2 и превращ. в метабораты MBO_2. Если П. щелочных металлов нагревать медленно (~ 0,1 град/мин), потеря воды происходит при т-ре ок. 60–130 °С и образуются твердые слегка окрашенные в-ва, обладающие сильным парамагнетизмом и выделяющие O_2 при контакте с водой. Такие в-ва получили назв. «псевдопероксиды» или «шипучие маги. пероксобораты», их парамагнетизм обусловлен присутствием в решетке анион-радикалов предполагаемого строения V и, возможно, небольшого кол-ва O_2^- и O_3^-.



V

В среде 70–92%-ного H_2O_2 в результате сольволиза тетрафтороборатов в р-ре образуются три фторогидропероксоборатных аниона $[BF_n(OOH)_{4-n}]^-$, где n = 3, 2 и 1; в аналогичных условиях $M[B(OH)_4]$, наряду с разнолигандными боратами, дает анион $[B(OOH)_4]^-$. Сообщалось о выделении кристаллич. в-ва $Ba(BO_4 \cdot 2H_2O_2)_2$ или, что то же самое, $Ba[B(OOH)_4]_2$.

В пром-сти производят только пероксобораты Na и K. П. щелочных металлов получают кристаллизацией из водных р-ров, содержащих соответствующий борат и H_2O_2. Высшие П. получены р-цией $(CH_3O)_3B$ и *трет*-бутилатов металлов с 85%-ным H_2O_2 в *трет*-бутаноле. Применяют П. в качестве отбеливателей, компонентов моющих и дезинфицирующих ср-в, мягких окислителей при окраске тканей. Мировое произ-во П. превышает 0,5 млн. т/год (1975).

Лит Вольнов И. И. Пероксобораты. М., 1984.

В. Я. Росоловский.

ПЕРОКСОКИСЛО́ТЫ, см. *Пероксидные соединения неорганические.*

ПЕРСО́ЛЬ, см. *Натрия пероксокарбонат.*

ПЕРФТОРАЛКА́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, см. *Фторированные поверхностно-активные вещества.*

ПЕРФТОРАЛКАНСУЛЬФОКИСЛО́ТЫ, соед. общей ф-лы R_fSO_3H (R_f – перфторалкил), высококипящие жидкости; раств. в воде и полярных орг. р-рителях, не раств. в бензоле, гептане, CCl_4, перфторир. жидкостях; легко дают твердые гидраты. Сильные к-ты (по силе превосходят H_2SO_4). Образуют обычные для орг. к-т производные, напр. фторангидриды R_fSO_2F, ангидриды $(R_fSO_2)_2O$, смешанные ангидриды R_fSO_2OCOR, эфиры R_fSO_2OR, амиды R_fSO_2NRR'.

Наиб. важный представитель П. – трифторметансульфокислота CF_3SO_3H, т. кип. 166 °С; моногидрат $CF_3SO_3H \cdot H_2O$, т. пл. 34 °С, т. кип. 96 °С/1 мм рт.ст.; Na-соль CF_3SO_3Na, т.пл. 248 °С, т. разл. 425 °С, ангидрид $(CF_3SO_2)_2O$, т. кип. 84 °С.

Ангидриды П. – сильнейшие ацилирующие, а эфиры П. (напр., «трифлаты» CF_3SO_3R, «нонафлаты» $C_4F_9SO_3R$) – сильнейшие алкилирующие агенты.

Осн. метод получения П. и их производных – электрохим. фторирование галогенангидридов алкансульфокислот с послед. гидролизом. Функциональнозамещенные П. получают из фторолефинов и SO_3 через β-сультоны (см. *Тетрафторэтан-β-сультон*).

П. применяют как катализаторы электроф. р-ций – алкилирования, ацилирования, разл. циклизаций, полимеризации. Производные П. (соли, замещенные амиды и др.) – ПАВ (см. *Фторированные поверхностно-активные вещества*); напр., $CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2SO_3K$ (хромоксан) –

ПАВ для предотвращения уноса Cr при гальванич. хромировании. Сополимеры тетрафторэтилена с сульфофторидами $CF_2{=}CF[OCF_2CF(CF_3)]_nOCF_2CF_2SO_2F$ («нафионы») ионообменные мембраны для безртутного произ-ва NaOH и Cl_2.

Лит.: Howells R. D., Mc Cown J. D., «Chem. Revs.», 1977, v. 77, № 1, p. 69–92. *Е. М. Рохлин.*

ПЕРФТОРАЛКИЛИОДИ́ДЫ R_FI (R_F – перфторалкил), бесцв. (краснеющие на свету), легколетучие жидкости или воскообразные твердые в-ва; трифториодметан CF_3I и пентафториодэтан C_2F_5I – газы. Раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде.

Физ. св-ва нек-рых П.: CF_3I, т. кип. –22,5 °С, т. пл. –130,5 °С, d_4^{-32} 2,361, n_D^{-42} 1,379, $\Delta H^0_{исп}$ 93,8 кДж/моль; C_2F_5I, т. кип. 12,5 °С, d_4^0 2,1605, $n_D^{0,3}$ 1,3378.

Связь С—I в П. легко подвергается гомолитич. расщеплению с образованием радикала $R_F^{\cdot}$; взаимодействие П. с олефинами при нагр., УФ облучении или в присут. радикальных инициаторов приводит к продуктам присоединения и теломерам, напр.:

$$C_2F_5I + CF_2{=}CF_2 \xrightarrow{h\nu} C_2F_5(CF_2CF_2)_nI \quad (n = 1-5)$$

В отличие от алкилиодидов, П. не вступают в р-ции нуклеоф. замещения S_N1 и S_N2, а реагируют с нуклеофилами по ион-радикальному ($S_{RN}1$) или т. наз. галогенофильному (S_NX) механизму, напр.:

$$R_FI \xrightarrow{+e} [R_FI^{\cdot-}] \xrightarrow{-I^-} R_F^{\cdot} \xrightarrow{+PhS^-} R_FSPh^{\cdot-}] \xrightarrow[-R_FI^{\cdot-}]{R_FI} R_FSPh$$

$$R_FI \xrightarrow[-HOI]{OH^-} [R_F^-] \xrightarrow{H^+} R_FH$$

При действии металлов П. образуют металлоорг. соединения (напр., R_FZnI), вступают в р-цию Вюрца либо восстанавливаются до моногидроперфторалканов. Окисляются фтором, ClF_3, надкислотами до соед. I(III) и I(V), омыляются олеумом в перфторкарбоновые к-ты, напр.: $R_FCF_2I \rightarrow R_FCOOH$.

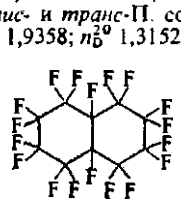
Получают П. декарбоксилированием солей перфторкарбоновых к-т в присут. I_2 (*Бородина–Хунсдиккера реакция*), вторичные и третичные П.– также взаимод. перфторолефинов с KF или AgF и I_2. В пром-сти C_2F_5I и $(CF_3)_2CFI$ получают взаимод. тетрафторэтилена или гексафторпропилена со смесью I_2 и IF_5, высшие П.– теломеризацией тетрафторэтилена низшими П.

Высшие П. (напр., $C_8F_{17}I$) – полупродукты в синтезе ПАВ, текстильных аппретур, низшие П. (CF_3I, C_3F_7I) – активные среды газовых лазеров. В лаб. практике П. применяют для введения в молекулы остатка R_F.

Первичные и вторичные П.– мало либо умеренно токсичны, третичные П.– высокотоксичны; напр., для $C_3F_7C(CF_3)_2Cl$ $ЛД_{50} < 0,03$ мг/л (крысы, экспозиция 1 ч).

Лит.: Tarrant P., «J. Fluor. Chem.», 1984, v. 25, № 1, p. 69–74. *А. Ю. Волконский.*

ПЕРФТОРДЕКАЛИ́Н, мол. м. 462,07; бесцв. жидкость без запаха и вкуса; для *цис-* и *транс*-П. соотв.: т. кип. 143,83 и 141,60 °С; d_4^{20} 1,9538 и 1,9358; n_D^{20} 1,31525 и 1,31347; $\Delta H_{исп}$ при



37 °С 45,54 и 44,92 кДж/моль; η 7,59 и 5,49 мПа·с; давление пара при 37 °С 1,54 и 1,71 кПа; для смеси *цис-* и *транс*-изомеров $t_{крит}$ 292 °С, $p_{крит}$ 1,75 МПа; C_p^0 939,1 Дж/(кг·К); теплопроводность 0,0583 Вт/(м·К). П. не раств. в воде и этаноле, плохо раств. в диэтиловом эфире, раств. в гексане (верх. критич. т-ра смешения 22 °С); не реагирует с к-тами и щелочами, медленно реагирует с тиофенолятом Na (ДМФА, 70 °С), образуя окта(фенилтио)нафталин. Получают П. взаимод. нафталина с CoF_3 при 350 °С. Применяют П. в медицине и биологии в качестве газопереносящих сред (р-римость O_2 и CO_2 в смеси *цис-* и *транс*-П. соотв. 40 и 180% по объему).

Лит.: Варущенко Р. М. [и др.], в кн., Перфторированные углероды в биологии и медицине, Пущино, 1980, с. 30–44; Маркина З. П. [и др.], там же, с. 58–67 *С. И. Плетнев.*

ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕ́Н (1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропен) $(CF_3)_2C{=}CF_2$, мол. м. 200,03; бесцв. газ с характерным запахом; т. кип. 6,5 °С; d_4^0 (для жидкости) 1,5922; раств. в диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ, не раств. в воде.

П.– один из наиб. электроф. фторолефинов. Легко реагирует с нуклеофилами: гидролизуется водой в орг. р-рителях до *α-гидрогексафторизомасляной кислоты*, со спиртами дает эфиры $(CF_3)_2CHCF_2OR$ и $(CF_3)_2C{=}CFOR$, с диметиламином – енамин $(CF_3)_2C{=}CFN(CH_3)_2$ и амипаль $(CF_3)_2C{=}{=}C[N(CH_3)_2]$. Ацилпероксиды и H_2O_2 окисляют П. до эпоксидов.

Р-ция П. с фторидами щелочных металлов приводит к перфтор-*трет*-бутил-аниону, из к-рого получают разл. соед., содержащие группу $(CF_3)_3C$, напр.:

$$(CF_3)_3C^- + CF_2{=}CF_2 \xrightarrow{CO_2,H^+} (CF_3)_3CCF_2CF_2COOH$$

Получают П. пиролизом дифтордихлорметана, тетрафторэтилена, перфторциклобутана, политетрафторэтилена (при 700–750 °С). Применяют П. в лаб. практике для синтеза гексафторацетона и др. фторорг. соединений.

П. чрезвычайно токсичен. Летальная концентрация $0,5\cdot10^{-4}$ % по объему (крысы, экспозиция 6 ч).

Лит.: Зейфман Ю. В. [и др.], «Успехи химии», 1984, т. 53, в. 3, с. 431–64. *Е. М. Рохлин.*

ПЕРФТОРКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, содержат в молекуле карбоксильную группу и перфторир. радикал (R_F); бесцв. жидкости или твердые в-ва (см. табл.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
Трифторуксусная к-та CF_3COOH	–15,26	72,4	1,489
Перфторпропионовая к-та C_2F_5COOH		96	1,561
Перфтормасляная к-та C_3F_7COOH	–17,5	120	1,651
Перфтороктановая к-та $C_7F_{15}COOH$		190	
Перфтормалоновая к-та $CF_2(COOH)_2$*			
Перфторянтарная к-та $(CF_2)_2(COOH)_2$	87	150**	

* Диметиловый эфир, т. кип. 58–59 °С/9 мм рт. ст. ** При 15 мм рт. ст.

П. к.– более сильные к-ты, чем их углеводородные аналоги; проявляют хим. св-ва *карбоновых кислот*.

Получают П. к. электрохим. фторированием карбоновых к-т, их ангидридов или галогенангидридов (р-ция Саймонса, ур-ние 1); окислением фторолефинов (2); из перфторалкилиодидов (3):

$$C_nH_{2n+1}COOH \xrightarrow{HF} C_nF_{2n+1}COF \xrightarrow{H_2O} C_nF_{2n+1}COOH \quad (1)$$

$$R_FCF{=}CF_2 \xrightarrow{KMnO_4} R_FCOOH \quad (2)$$

$$R_FCF_2I \xrightarrow[2.H_2O]{1.SO_3} R_FCOOH \quad (3)$$

Эфиры П. к. $CF_2{=}CF[OCF_2CF(CF_3)]_mO(CF_2)_nCOOR$ («флемионы»; R = алкил, $m = 0,1$, $n = 1-5$) при сополи-

меризации с тетрафторэтиленом с послед. омылением образуют ионообменные мембраны, используемые в произ-ве гидроксидов Na и K. Соли и замещенные амиды П. к. применяют в качестве ПАВ.

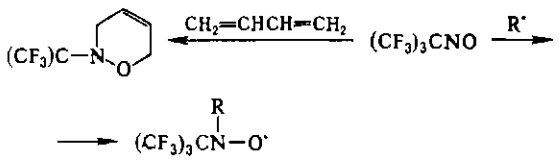
См. также *Трифторуксусная кислота.*

Лит. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 10, N.Y., 1980, p. 897-901.

С. И. Плетнев

ПЕРФТОРНИТРОЗОИЗОБУТА́Н (нитрозоперфтор-*трет*-бутан, 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-трифторметил-2-нитрозопропан) $(CF_3)_3CNO$, мол. м. 249, 03; темно-синяя жидкость с резким запахом; т. кип. 24 °С; d_4^0 1,663.

П. восстанавливается в перфтор-*трет*-бутилгидроксиламин, реагирует с металлоорг. соед., своб. радикалами, легко вступает в р-ции циклоприсоединения, напр.:



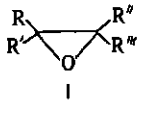
П. - нитрозирующий агент, напр. по отношению к спиртам и ароматич. аминам; вступает также в др. р-ции с разрывом связи C—N: гидрогенолиз, окисление, галогенолиз, напр.:

Получают П. взаимод. перфторизобутилена с FNO, ClNO, N_2O_4 или CF_3COONO в присут. KF. Применяют в лаб. практике для получения фторорг. соед., напр. перфтор-*трет*-бутанола, а также в качестве ловушки для короткоживущих своб. радикалов. П. токсичен.

Лит.: Кнунянц И. Л., Сизов Ю. А., Ухаров О. В., «Успехи химии», 1983, т. 52, в. 6, с. 976-1017

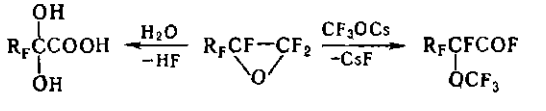
Е. М. Рохлин.

ПЕРФТОРОЛЕФИ́НОВ О́КИСИ (перфтороксираны), соед. общей ф-лы I ($R-R''' = F$ или перфторалкил R_F); газообразные или жидкие в-ва. Легко реагируют с нуклеофилами

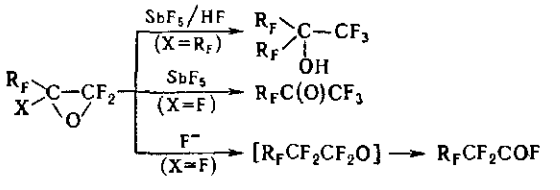


I

(особенно окиси терминальных перфторолефинов) с раскрытием цикла и образованием продуктов дальнейших превращ., напр.:



В присут. к-т Льюиса, F^- или оснований изомеризуются (в последнем случае могут образовываться олигомеры), напр.:



П. о., содержащие только заместители R_F, химически инертны.

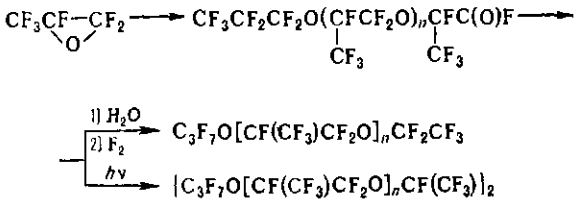
Получают П. о. окислением перфторолефинов O_2, щелочным р-ром H_2O_2, гипохлоритами [напр., $Ca(ClO)_2$]. Применяют в качестве промежут. продуктов в синтезе фторорг. соед., а также для получения инертных фторсодержащих жидкостей, ПАВ, ионообменных мембран, эластомеров.

Лит. Пономаренко В. В., Круковский С. П., Алыбина А. Ю., Фторсодержащие гетероцепные полимеры, М., 1973, с. 50-146; Millauer H., Schwertfeger W., Siegemund G., «Angew. Chem. Int. Ed. Engl.», 1985, v. 97, № 3, p. 164-82

Е. М. Рохлин.

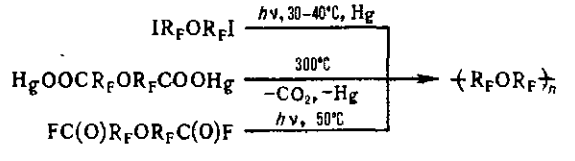
ПЕРФТОРПОЛИЭФИ́РЫ простые [полиперфторалкилен(арилен)оксиды], полимеры общей ф-лы $-(-R_FO-)_n-$, где R_F - перфторалкилен(арилен). П.- вязкие жидкости, эластомеры или пластики, не раств. в большинстве орг. р-рителей; негорючи, хорошие диэлектрики, устойчивы к воздействию радиации; жидкие П. хорошо растворяют O_2[30-45 $см^3$ в 100 $см^3$ П. (при 25 °С и 0,1 МПа)], устойчивы при высоких т-рах и давлениях к действию оснований (гидроксидов щелочных металлов, гидразинов), минер. к-т, галогенов (в т. ч. F_2), окислителей (H_2O_2, O_2, конц. HNO_3). В отсутствие металлов не изменяются при нагр. до 350-400 °С. В контакте с Al_2O_3 и TiO_2 термостойкость их уменьшается, с $AlCl_3$ энергично реагируют уже при 100-130 °С.

В пром-сти П. получают полимеризацией *перфторолефинов окисей* в апротонных сольватирующих р-рителях (напр., в глимах) в присут. фторидов щелочных металлов. Для получения химически инертных П., не содержащих функц. групп, образующиеся олигомерные фторангидриды стабилизируют, гидролизуя их до к-т с послед. обработкой F_2 при 150-190 °С либо облучая УФ светом:



Используют также взаимод. перфторолефинов ($CF_3CF=CF_2$ или $CF_2=CF_2$) с O_2 в присут. разл. инициаторов или УФ облучения. Стабилизируют полимеры, содержащие в цепи неустойчивые пероксидные группы, нагреванием или УФ облучением. Концевые фторангидридные группы удаляют, как описано выше.

Полиперфторалкиленоксиды получают по р-циям:



Политетрафторэтиленоксид $-(-CF_2CF_2O-)_n-$ [мол. м. $(1-1,7)\cdot10^5$, т. пл. 41 °С] получают радиац. полимеризацией тетрафторэтиленоксида (γ-облучение, ^{60}Co). Это соед. по термостойкости превосходит политетрафторэтилен.

Из перфторфенолятов получают перфторароматические П., напр.: $C_6F_5OM \rightarrow -(-C_6F_4O-)_n-$ (M = K, Na). Последние уступают по термостойкости полиперфторалкиленоксидам.

Высокомол. гомополимеры перфторалкилвиниловых эфиров $CF_2=CFOR_F$ (R_F - перфторалкил), у к-рых атом кислорода находится в боковой цепи, неизвестны, хотя сополимеры перфторалкилвиниловых эфиров с перфторолефинами нашли широкое применение (см. *Фторопласты, Фторкаучуки*).

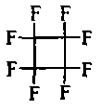
Жидкие П. и композиции на их основе используют в авиации, космич. технике, приборостроении и др. Их применяют в качестве масел, гидравлич. жидкостей, основы пластичных смазок, устойчивых к действию агрессивных сред при повыш. т-рах; используют в гигроскопич. устройствах, как диэлектрики в трансформаторах, выпрямителях, конденсаторах, в качестве теплоносителей при высоких и низких т-рах, в водо- и маслоотталкивающих композициях.

Лит. Мэдисон Н., в кн.: Фторполимеры, пер. с англ., М., 1975, с. 194-205; Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю., в кн.: Успехи

в области синтеза элементоорганических полимеров, М., 1980, с. 154–98; Caporiccio G., «J. Fluor. Chem.», 1986, v. 33, № 1–4, p. 314–20.

С. П. Круковский.

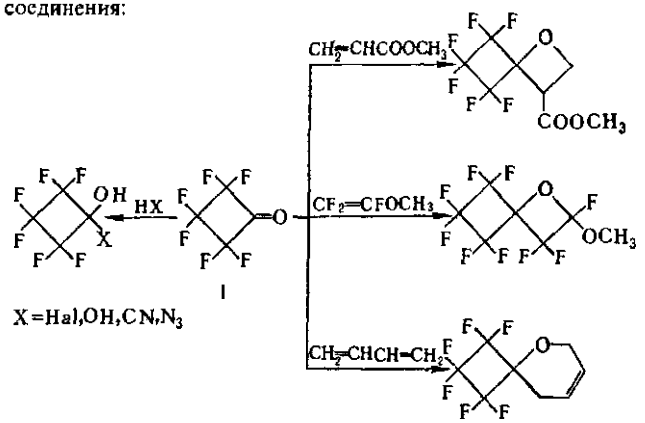
ПЕРФТОРЦИКЛОБУТА́Н (октафторциклобутан, хладон С318), мол. м. 200,04; бесцв. газ; т. пл. −41,4 °С, т. кип. 5,8 °С; d_4^{-20} 1,654; $t_{крит}$ 115,3 °С, $p_{крит}$ 2,75 МПа; $\Delta H^0_{пл}$



2,77 кДж/моль, $\Delta H_{исп}$ 23,7 кДж/моль (−12 °С); раств. в диэтиловом эфире, химически инертен. При пиролизе (550–650 °С) дает тетрафторэтилен, гексафторпропилен, перфторизобутилен и гексафторэтан. Получают П. циклодимеризацией тетрафторэтилена при 200–500 °С под давлением в присут. ингибиторов полимеризации. П. нетоксичен и негорюч. Применяется в качестве хладагента и пропеллента для аэрозольных упаковок.

С. И. Плетнев.

ПЕРФТОРЦИКЛОБУТАНО́Н (гексафторциклобутанон), соед. ф-лы I; мол. м. 178,04; газ или светло-желтая жидкость; т. пл. −58 °С, т. кип. 3 °С; раств. в апротонных р-рителях. П. вступает в р-ции присоединения по карбонильной группе, типичные для перфторкетонов (см. *Полифторкетоны*); при этом П. более активен, чем *гексафторацетон*. В результате [2 + 2]- и [2 + 4]-циклоприсоединения П. образует спиросоединения:



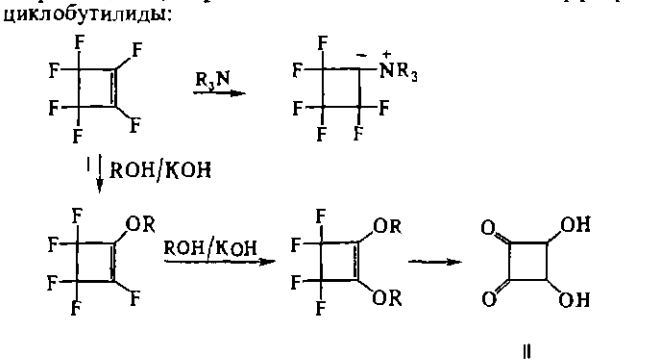
Под действием ацетата Na полимеризуется.

Получают П. смешанной циклодимеризацией тетрафторэтилена и метилтрифторвинилового эфира при 175 °С с послед. гидролизом метоксиперфторциклобутана действием H_2SO_4.

П.– промежут. продукт в синтезе фторорг. соединений.

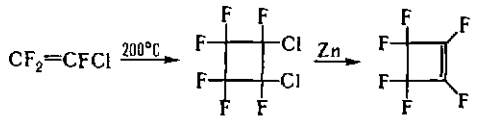
С. И. Плетнев.

ПЕРФТОРЦИКЛОБУТЕ́Н (гексафторциклобутен), соед. ф-лы I; мол. м. 200,03; бесцв. газ; т. пл. −61 °С, т. кип. 1,1 °С; d_4^{-20} 1,602; n_D^{-20} 1,298. *При нагревании* (550–700 °С) обратимо превращ. в перфторбутадиен $CF_2{=}CFCF{=}CF_2$; легко реагирует с нуклеофилами, напр. со спиртами дает алкоксипроизводные, с третичными аминами – аммоний-перфторциклобутилиды:



II

П. получают циклодимеризацией трифторхлорэтилена с послед. дегалогенированием 1,2-дихлорперфторциклобутана:



Применяют в лаб. практике, напр. в синтезе квадратной к-ты (II) и ее производных (см. *Оксоуглероды*).

Е. М. Рохлин.

ПЕРХЛОРА́ТЫ, соед., *содержащие* тетраэдрич. группировку ClO_4. Условно различают ионные, ковалентные и координационные П. В ионных П.– солях $HClO_4$ – группа ClO_4^- отрицательно заряжена (заряд −1). К ним относятся П. щелочных и щел.-зем. металлов, а также мол. катионов типа NR_4^+, NO^+, $[M(H_2O)_n]^+$ и др. В ковалентных П. группа ClO_4 связана с остальной частью молекулы ковалентной связью через атом кислорода (R—O—ClO_3), она имеет структуру тригональной пирамиды, ее заряд меньше 1 (по абс. величине). К ковалентным П. относятся хлорная к-та, ее ангидрид Cl_2O_7 и эфиры, П. галогенов. В большинстве П. переходных и непереходных металлов (*кроме щелочных и* щел.-зем.) группа ClO_4 связана с атомом металла частично ковалентной координац. связью через один, два или три атома О, будучи соотв. моно-, би- и тридентатным лигандом. Характерное св-во таких П.– способность образовывать координационные П. анионного типа $[M(ClO_4)_n]^{m-}$, где $n = 2 - 8$. Границы между группами П. нестрогие; напр., П. бора, Si, I, большинства металлов (кроме щелочных и щел.-зем.) можно отнести и к ковалентным и к координационным, а П. серебра, Pb, Sc и РЗЭ – и к координационным, и к ионным.

Сродство к электрону радикала ClO_4 очень высокое (5,82 эВ). Радиус иона ClO_4^- 0,236 нм, $\Delta H^0_{обр}$ в газе −355,6 кДж/моль, а в разб. водном р-ре −129,16 кДж/моль. Распад всех П. экзотермичен.

Хлорная кислота H—O—ClO_3 – бесцв. летучая жидкость, сильно дымящая на воздухе, в парах мономерна; длины связей Cl—OH 0,1635 нм, Cl=O 0,1408 нм, O—H 0,098 нм, углы OClO 112,8°, HOClO 106,2°. Т. пл. −101 °С, т. кип. 106 °С (с разл.); плотн. 1,7608 г/см^3; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = 8,175 − 2007/T; C^0_p 120,5 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −40,4 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −78,5 кДж/моль; S^0_{298} 188,4 Дж/(моль·К); ρ 1,351·10^2 Ом·см; ε 118 (298 К); η 0,795·10^{-3} Па·с. Жидкая $HClO_4$ частично димеризована, для нее характерна равновесная автодегидратация:

$$3HClO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + ClO_4^- + Cl_2O_7$$

При 25 °С константа равновесия $K \cong 0{,}7 \cdot 10^{-6}$. Если пары $HClO_4$ сконденсировать ниже 0 °С, равновесие устанавливается в течение неск. часов. Присутствие небольшой равновесной концентрации Cl_2O_7 (~0,16 М) определяет низкую термич. стабильность жидкой $HClO_4$; в парах, где равновесие полностью сдвинуто влево, распад идет при 200–350 °С, в жидкой фазе – при 57–77 °С. Пар над 100%-ной $HClO_4$ содержит 11 мол. % Cl_2O_7 и 89% $HClO_4$. Продукты термич. разложения хлорной к-ты – O_2, Cl_2, ClO_2, Cl_2O_6, $HClO_4 \times 2H_2O$. В присут. ингибиторов (CCl_3COOH, C_2HCl_5, $CHCl_3$ и др.) и при разбавлении водой термич. стабильность жидкой $HClO_4$ повышается. Распад $HClO_4$ в парах катализируют оксиды переходных металлов (CuO, Fe_2O_3, Cr_2O_3 и др.).

Хлорная к-та хорошо раств. в CF_3COOH, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 и др. хлорир. углеводородах, однако совмещение ее с р-рителями, способными окисляться, как правило, приводит к воспламенению и взрыву. В безводной $HClO_4$ раств. ионные П.; при 0 °С р-римость (г в 100 г $HClO_4$): $KClO_4$ 4,3, $RbClO_4$ 22,6, $CsClO_4$ 68,4. П. цезия, Rb, NR_4^+ и др. крупных катионов

кристаллизуются из $HClO_4$ в виде неустабильных комплексов $M[H(ClO_4)_2]$, легко теряющих молекулу $HClO_4$ в вакууме.

Известны восемь гидратов $HClO_4$ (табл. 1). Моногидрат $H_3O^+ClO_4^-$ – ионный П.; $\Delta H^0_{обр}$ 382,0 кДж/моль; в кристаллич. структуре остальных гидратов присутствуют гидратир. протоны $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$; входящие в состав кристаллогидратов молекулы воды связаны с ионами ClO_4^- водородными связями. При −25 °С моногидрат переходит в моноклинную модификацию (пространств. группа $P2_1/n$). Азеотроп с водой имеет т. кип 203 °С (0,1 МПа) и содержит 72,4% $HClO_4$, пар над р-рами выше этой концентрации обогащен $HClO_4$, ниже – водой.

Хлорная к-та – одна из сильнейших неорг. к-т, в ее среде соед. даже явно кислотного характера ведут себя как основания, присоединяя протон и образуя катионы ацилперхлоратов, напр. $P(OH)_4^+ClO_4^-$, $Se(OH)_3^+ClO_4^-$, $NO_2^+ClO_4^-$. В безводной $HClO_4$, а также в р-рах щелочных П. и Cl_2O_7 в $HClO_4$ возможен синтез П. большинства металлов в несольватир. состоянии.

Конц. $HClO_4$ – сильнейший окислитель, контакт ее с большинством орг. материалов приводит к воспламенению и взрыву. Окислит. активность к-ты с концентрацией менее 72% значительно ниже, а термич. устойчивость – выше, чем у 95–100%-ной $HClO_4$.

Водные р-ры $HClO_4$ получают анодным окислением р-ра соляной к-ты или Cl_2, р-р, близкий по составу к дигидрату, – ректификацией более разб. р-ров, 100%-ную $HClO_4$ – отгонкой из смеси $HClO_4 \cdot 2H_2O$ с олеумом. Водные р-ры $HClO_4$ применяют в аналит. химии для растворения металлов, «влажного сожжения» орг. в-в и как стандарт в ацидиметрии; как компонент полировальных ванн для металлов.

Ионные П. П. щелочных и щел.-зем. металлов – бесцв. кристаллы (табл. 2). П. всех щелочных металлов, кроме Li, диморфны; при обычных условиях устойчива ромбич. модификация, при высоких т-рах – кубическая. Перхлорат Sr также диморфен, перхлораты Ca и Ba имеют по три модификации. Все П., кроме солей K, Rb и Cs, гигроскопичны и образуют гидраты, напр. $Ca(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (т. пл. 75,6 °С), $Sr(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (т. пл. 155 °С).

Табл. 1. – НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА $HClO_4 \cdot nH_2O$

n	Сингония	Пространств. группа	Т. пл., °С
0,25	–	–	−73,0*
1	Ромбич.	*Pnma*	49,90
2	Ромбич.	*Pnma*	−20,6
2,5	Моноклинная	$P2_1/c$	−32,1
3	Ромбич.	*Pbca*	−40,20
3,5	Ромбич.	*Pbca*	−45,60
4	–	–	−57,7*
5,5	Кубич.	–	−50,4

* Инконгруэнтно.

Табл. 3. – СВОЙСТВА ОНИЕВЫХ ПЕРХЛОРАТОВ

Перхлорат	Сингония	Пространств. группа	Т. пл., °С	Т-ра медленного разложения, °С	Плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
$N_2H_5ClO_4$	Моноклинная	$C2/c$	142	140–190	1,939	−173,8
NH_3OHClO_4	Ромбич.	$P2_1cn$	89	110–150	2,065	−281,6
$C(NH_2)_3ClO_4$	Тригон.	$R3$	248	275–400	1,743	−311,7
$C(NH_2)_2NHNO_2ClO_4$	–	–	Разлагается	100–120	1,932	−211,5
$NOClO_3$	Ромбич.	*Pnma*	То же	100–140	2,169	52,3
NO_2ClO_4	Моноклинная	$C2/c$	–»–	100–150	2,220	39,0
$(CH_3)_2N(NH_2)_2ClO_4$	–	–	–»–	120–140	1,56	−69,7

Ионные П. почти количественно разлагаются при нагревании до хлорида металла и O_2 с промежут. образованием хлората. В присут. SiO_2 и др. термически устойчивых кислотных оксидов в продуктах распада появляется Cl_2. Оксиды переходных металлов, особенно Ni, Co и Mn, снижают т-ру разложения П. Еще более понижают т-ру разложения ионных П. оксиды или пероксиды щелочных металлов. П. хорошо раств. в воде и полярных орг. и неорг. р-рителях – спиртах, ацетоне, гидразине, H_2O_2 – и образуют с ними сольваты. Конц. р-ры П. в окисляемых жидкостях взрывоопасны. В жидком состоянии П. щелочных и щел.-зем. металлов неограниченно раств. друг в друге, образуя эвтектики; т-ры плавления эвтектик: 205 °С $NaClO_4 - LiClO_4$ (71,5 мол. %); 207 °С $KClO_4 - LiClO_4$ (76,0%); 234 °С $Ca(ClO_4)_2 - LiClO_4$ (76,9%); 293 °С $Ca(ClO_4)_2 - NaClO_4$ (44,9%).

Ион ClO_4^- устойчив к действию большинства восстановителей в водном р-ре, количественно восстанавливается до Cl^- только под действием солей Ti(III), Mo(III) и V(III) в кислой среде. П. металлов II гр. и нек-рые другие выше 200 °С реагируют с пероксидами и супероксидами щелочных металлов:

$$M(ClO_4)_2 + 2NaO_2 \rightarrow 2NaCl + MO + 5{,}5O_2$$

Р-ция может протекать в режиме самораспространения.

П. получают анодным окислением хлоратов или хлоридов металлов в водном р-ре или р-цией водной $HClO_4$ с карбонатом или оксидом соответствующего металла. П. легких щелочных и щел.-зем. металлов отличаются высоким содержанием кислорода: $LiClO_4$ – 60,15%, $NaClO_4$ – 52,27%, $KClO_4$ – 46,19%, $Ca(ClO_4)_2$ – 53,35%. Объемное содержание кислорода в П. сонзмеримо с его содержанием в жидком и твердом кислороде. На этом основано применение П. в качестве высокоемких твердых кислородоносителей в хим. источниках кислорода (см. *Пиротехнические источники газов*), в смесевых ВВ и в ниротехн. составах.

Ониевые П. $RH^+ClO_4^-$. Хлорная к-та способна присоединяться к любым орг. и неорг. соед., имеющим сродство к протону, с образованием ониевых катионов: R +

Табл. 2. – СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Перхлорат	Пространств. группа низкотемпературной модификации	Т-ра полиморфного перехода, °С	Т. пл., °С	Т-ра начала быстрого разложения, °С	Плотн., г/см³	C^0_p, Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	Р-римость в воде при 25 °С, г в 100 г
$LiClO_4$	–	–	247,6	438	2,432	104,7	−380,87	−252,3	37,38
$NaClO_4$	*Cmcm*	306,1	469*	525	2,495	110,3	−384,42	−255,5	67,70
$KClO_4$	*Pnma*	298,0	580*	580	2,536	108,0	−432,42	−303,5	2,02
$RbClO_4$	*Pnma*	281,1	597*	597	3,035	109,4	−436,73	−306,5	1,32
$CsClO_4$	*Pnma*	221,8	577*	577	3,319	110,4	−442,62	−310,6	1,93
$Ca(ClO_4)_2$	–	340,8 410	–	477	2,651	185,3	−735,76	−412,3	65,35
$Sr(ClO_4)_2$	–	288	–	472	2,947	187,8	−768,48	−514,8	75,59
$Ba(ClO_4)_2$	–	284 350	–	477	3,574	185,8	−785,29	−526,0	66,48

* С разложением.

+ $HClO_4 \rightarrow RH^+ClO_4^-$. Известно неск. сотен таких соед., наиб. изучены П., где $RH^+ - NH_4^+$, H_3O^+, $N_2H_5^+$, NH_3OH^+, $(NH_2)_2COH^+$ и др. Большинство ониевых П.–бесцв. кристаллы; хорошо раств. в воде и полярных неводных средах. При быстром нагревании разлагаются со вспышкой или взрывом, а при медленном нагревании, особенно в вакууме, обратимо диссоциируют на $HClO_4$ и исходное основание. П. неск-рых катионов, таких, как тетраалкил(или арил)аммоний, фосфоний и арсоний, триалкилсульфоксоний и др., отличаются большей термич. стабильностью.

Отдельную группу ониевых П. составляют т. наз. ацилперхлораты – продукты взаимод. $HClO_4$ с неорг. кислородными к-тами: с $H_2SeO_3 - H_3ScO_3^+ClO_4^-$, с $H_3PO_4 - P(OH)_4^+ClO_4^-$; с HNO_3 образуется не $H_2NO_3^+ClO_4^-$, а продукт его дегидратации – П. нитрила (или нитрония) $NO_2^+ClO_4^-$; с HNO_2 или N_2O_3 – П. нитрозила (нитрозония) $NO^+ClO_4^-$. Соед. NO_2ClO_4 бесцв., гигроскопично, устойчиво до 100 °С; объёмное содержание кислорода в нем (1,465 г/см³) выше, чем в твердом O_2 при 46 К (1,364 г/см³); разлагается на элементы с выделением энергии.

П. с катионами $N_2H_5^+$, $N_2H_6^{2+}$, NH_3OH^+, NO_2^+, $(CH_3)_2N(NH_2)_2^+$ – высокоэнергетичные окислители. В пром-сти П. гидразония и гидроксиламмония получают действием $HClO_4$ на водные р-ры соответствующих оснований или солей; NO_2ClO_4 – р-цией безводных $HClO_4$ и HNO_3 либо из ClO_2, NO_2 и O_3 в газовой фазе. Осн. св-ва ониевых П. представлены в табл. 3.

Ковалентные П. R—O—ClO_3, где R – галоген, алкил, галогеналкил и арил,– летучие жидкости, газы или легколетучие твердые в-ва; термически неустойчивы, склонны к взрывному распаду. П. фтора $FClO_4$ – бесцв. газ; т. пл. −166 °С, т. кип. −16 °С; выше 67 °С распадается на $FClO_2$ и O_2, −43 °С реагирует с фторалкенами, присоединяясь по дво связи, напр.: $CF_2{=}CF_2 + FClO_4 \rightarrow CF_3CF_2ClO_4$; получают р-цией F_2 с 72%-ной $HClO_4$ или разложением NF_4ClO_4. П. хлора $ClOClO_3$ – светло-желтая жидкость; т. пл. −117 °С, т. кип. 44,5 °С; плотн. 1,98 г/см³ при −79,3 °С; уже комнатной т-ре медленно распадается на Cl_2, O_2 и Cl_2O_6; получают из $ClSO_3F$ и $CsClO_4$ или NO_2ClO_4; реагент для получения др. ковалентных П., напр. при р-ции с Br_2 образуется П. брома $BrClO_4$ (красная жидкость, разлагающаяся выше −23 °С), с I_2 – П. иода $I(ClO_4)_3$ (бесцв. кристаллы, устойчивые до −43 °С). П. брома и иода с ионными П. образуют комплексы типа $Cs[Br(ClO_4)_2]$ и $Cs[I(ClO_4)_4]$, устойчивые при комнатной т-ре. Перхлорат I^+ не получен.

Перфторалкилперхлораты: CF_3ClO_4 – бесцв. газ с т. кип. 10 °С; $CF_3CF_2ClO_4$ имеет т. кип. 28 °С; с ростом длины фторалкильной цепи падает летучесть и растет т-ра плавления. Перфторалкилперхлораты отличаются устойчивостью к гидролизу и более высокой термич. стабильностью среди др. ковалентных П. Так, CF_3ClO_4 начинает распадаться на COF_2 и $FClO_3$ выше 100 °С. Получают фторалкилперхлораты действием $ClOClO_3$ на фторалкилиодиды.

Трихлорметилперхлорат CCl_3ClO_4 – бесцв. газ; т. пл. −55 °С; водой быстро гидролизуется, при нагревании и с этанолом детонирует; получают р-цией $AgClO_4$ с CCl_4.

Эфиры $HClO_4$ – летучие бесцв. жидкости; нестабильны и взрывоопасны. Метилперхлорат CH_3ClO_4 имеет т. кип. 52 °С, этилперхлорат $C_2H_5ClO_4$ 89 °С; с увеличением длины алкильного радикала растут т-ры плавления и кипения П. Известны органические П. с двумя геминальными группами ClO_4 – $(CH_3)_2C(ClO_4)_2$ и $C_2H_5(CH_3)C(ClO_4)_2$, полученные действием р-ра $HClO_4$ в CH_2Cl_2 на соответствующие кетоны. К ковалентным П. относятся также производные и арилсиланов R_3SiClO_4: т. кип. при R = CH_3 35– °С/14 мм рт. ст., R = C_2H_5 45–46 °С/1 мм рт. ст., 75–76 °С/1 мм рт. ст.; $(C_6H_5)_3SiClO_4$ – кристаллы, разлагаются со взрывом при 177 °С.

Координационные П. Содержат ион ClO_4^- во внутр. координационной сфере; помимо группы ClO_4 могут содержать и др. лиганды. В качестве центр. атома м. б. любые металлы, кроме щелочных и щелочноземельных, но в парах и в условиях матричной изоляции ионы щелочных металлов также образуют координац. связи с ионом ClO_4^-.

Бериллий образует соед. с бидентатной – $Be(ClO_4)_2$, $Be_4O(ClO_4)_6$ или монодентатной $M_2[Be(ClO_4)_4]$ (где M – щелочной металл или NH_4^+) координацией групп ClO_4. *Магния перхлорат* $Mg(ClO_4)_2$ дает со щелочными П. комплексы $M[Mg(ClO_4)_3]$, термически более устойчивые, чем он сам. Безводный $Zn(ClO_4)_2$ известен в двух модификациях, не переходящих друг в друга ниже 100 °С; т. пл. 262 °С, т. разл. 267–337 °С; с $MClO_4$ образует комплексы $M[Zn(ClO_4)_3]$, а с $NaClO_4$ – еще и $Na[Zn_2(ClO_4)_5]$. Для Hg известны два П.: $Hg(ClO_4)_2$ – крайне агрессивное бесцв. в-во, т. пл. 170 °С, разлагается в интервале 170–327 °С на HgO и $HgCl_2$, мгновенно реагирует с CCl_4, давая $HgCl_2$; $Hg_2(ClO_4)_2$ менее агрессивен, более устойчив, разлагается при 227–247 °С с промежут. образованием оксиперхлората $Hg(ClO_4)_2 \cdot 2HgO$.

П. бора $B(ClO_4)_3$ – бесцв. твердое в-во, разлагающееся уже при комнатной т-ре; с П. цезия, Rb, K, NO_2^+ и NH_4^+ образует $M[B(ClO_4)_4]$, разлагающиеся на $MClO_4$, B_2O_3 и оксиды хлора выше 25 °С. $Al(ClO_4)_3$ – кристаллы с гексагон. решеткой; возгоняется в вакууме выше 100 °С; в интервале 147–427 °С распадается до Al_2O_3, Cl_2 и O_2 с промежут. образованием $Al_2O(ClO_4)_4$ и $AlOClO_4$; известны перхлоратоалюминаты: $M[Al(ClO_4)_4]$, где M = Rb, Cs, NH_4^+, ClO_2; $M_2[Al(ClO_4)_5]$, где M = Li–Cs, NH_4^+; $M_3[Al(ClO_4)_6]$, где M = NH_4^+.

Перхлораты РЗЭ известны в виде гидратов и сольватов, лишь немногие из них получены в несольватир. состоянии; по термич. стабильности они приближаются к ионным П., однако способны координировать дополнит. ионы ClO_4^-, образуя перхлоратометаллаты. П. титана, Zr и Hf существуют только в безводном состоянии, в воде они подвергаются гидролизу и из водных р-ров выделяются в виде гидратированных оксиперхлоратов. Перхлораты Ti, Zr и Hf имеют св-ва, характерные для ковалентных П.,– они мало стабильны, летучи; при 60 °С давление пара $Zr(ClO_4)_4$ 3,59 кПа, $Hf(ClO_4)_4$ 5,05 кПа; разлагаются со взрывом. Перхлоратогруппы в них бидентатны. С перхлоратами Cs, Rb и K они образуют перхлоратометаллаты с пятью, шестью, а также с семью (Zr, Hf) и даже восемью перхлоратогруппами $Cs_4[Zr(ClO_4)_8]$. Перхлораты $Nb(ClO_4)_5$ и $Ta(ClO_4)_5$ нелетучи и неустойчивы, при т-ре ок. 77 °С в вакууме они обратимо теряют Cl_2O_7, переходя в оксиперхлораты $MO(ClO_4)_3$. При быстром нагревании при атм. давлении оба П. взрывают. В безводном состоянии известны также П. *d*-металлов: Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и соответствующие им комплексные анионы $[Cr(ClO_4)_5]^{2-}$, $[Fe(ClO_4)_4]^-$ и $[M(ClO_4)_3]^-$, где M = Mn, Co, Ni, Cu. Безводные $Cu(ClO_4)_2$ и $NO_2[Cu(ClO_4)_3]$ в вакууме при 167–197 °С возгоняются без изменения состава. Получены также несольватир. перхлораты Ag(I), Pb(II), Bi(III), Ga(III), Pd(II).

Термич. распад П. металлов идет по двум направлениям, напр.:

$$M(ClO_4)_2 \begin{cases} \rightarrow MO + Cl_2 + 3{,}5O_2 & (1) \\ \rightarrow MCl_2 + 4O_2 & (2) \end{cases}$$

У перхлоратов Be, B, Al, Fe, Ti, Zr, Hf, Co, Cr преобладает направление (1), причем промежуточно образуются один или неск. оксиперхлоратов; у перхлоратов Cd, Hg(II) и у П. с преим. ионным характером связи преобладает направление (2), у перхлоратов Mg, Zn, Hg(I), Cu и большинства РЗЭ распад идет по обоим направлениям одновременно.

Лишь немногие П. металлов в степени окисления больше +1 м. б. получены вакуум-термич. дегидратацией их гидратов – это П. металлов II гр. (кроме Hg), Pb, Mn, Ni и немногие другие. Остальные П. получают взаимод. соответствующих хлоридов или гидратов П. с безводной $HClO_4$ или с Cl_2O_6. В последнем случае в качестве промежут. соед.

образуются комплексы типа $ClO_2^+[M(ClO_4)_n]^-$. В пром. масштабе производят NH_4ClO_4 (более 100 тыс. т в год), $NaClO_4$, $KClO_4$, $LiClO_4$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и хлорную к-ту в виде дигидрата.

П. слаботоксичны.

См. также *Аммония перхлорат, Лития перхлорат, Натрия перхлорат.*

Лит.: Шумахер И., Перхлораты – свойства, производство, применение, пер. с англ., М., 1963; Росоловский В. Я., Химия безводной хлорной кислоты, М., 1966; его же, в кн.: Исследования по неорганической химии и химической технологии, М., 1988, с. 126–38. *В. Я. Росоловский.*

ПЕРХЛОРВИНИЛОВЫЕ ЛАКИ, р-ры перхлорвиниловых смол [мол. м. $(30–60)\cdot10^3$] в орг. р-рителях. Содержат в большинстве случаев, кроме перхлорвиниловой смолы (см. *Поливинилхлорид хлорированный*), др. пленкообразователи, гл. обр. алкидные смолы (реже – эпоксидные или др.), к-рые улучшают нек-рые св-ва П. л. и лакокрасочных покрытий на их основе (повышают содержание сухого в-ва, адгезию, теплостойкость). На практике в качестве р-рителей используют смеси, состоящие из ацетона, бутилацетата, толуола и ксилола. П. л. содержат обычно пластификаторы (хлорир. парафины, фосфаты или фталаты), в нек-рых случаях – термостабилизаторы (эпоксидир. растит. масла, низкомол. эпоксидные смолы), а также др. добавки, обусловливающие спец. св-ва лакокрасочного покрытия (напр., соединения Hg – в необрастающих красках для судов, порошок Ni – в токопроводящих красках, тиксотропные в-ва – в лакокрасочных материалах, при применении к-рых можно получать толстослойные покрытия).

При приготовлении на основе П. л. пигментир. лакокрасочных материалов (гл. обр. эмалей) ограничений в выборе пигментов и наполнителей нет, однако нежелательно использовать пигменты, содержащие примеси своб. железа (напр., железный сурик) или др. в-в, катализирующих дегидрохлорирование, к к-рому склонны все хлорсодержащие полимеры. В П. л. чаще, чем органические, применяют минер. пигменты (TiO_2, ZnO, Cr_2O_3, железооксидные пигменты, свинцовые кроны, алюминиевую пудру и др.). Наполнителями служат, напр., тальк, барит.

Получают П. л. растворением перхлорвиниловой смолы в смеси орг. р-рителей с послед. введением добавок. Для получения пигментир. лакокрасочных материалов пигменты и наполнители диспергируют в р-ре алкидной или перхлорвиниловой смолы; в первом случае выше производительность диспергирования, во втором – лучше агрегативная и седиментац. устойчивость. Диспергирование осуществляют в бисерной или шаровой мельнице.

На окрашиваемую пов-сть П. л. наносят распылением – пневматическим, *под высоким давлением* (безвоздушным) или в электрич. поле высокого напряжения. Перед нанесением требуется тщательная подготовка окрашиваемой пов-сти металла. Применяют мех. очистку (гидроабразивную или дробеструйную) с послед. обезжириванием или хим. очистку – травление после предварит. обезжиривания (см. также *Лакокрасочные покрытия*). Пленкообразование П. л. осуществляется в результате испарения р-рителей, а при наличии в рецептуре др. пленкообразователя – по механизму, характерному для него. П. л. сушат при 15–120 °С, при этом время практич. высыхания изменяется от 1–2 ч до неск. минут. Характерной особенностью П. л., так же как и др. лакокрасочных материалов на основе хлорсодержащих пленкообразователей, является длит. удерживание р-рителей в пленке (5 сут и больше), что необходимо учитывать при упаковке окраш. изделий.

Эмали наносят неск. слоями на загрунтов. пов-сть металла (грунтовки на основе алкидных смол, сополимеров винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом, а также фосфатирующие на основе поливинилбутираля). Иногда для повышения хим. стойкости последний слой эмали покрывают лаком. Общая толщина покрытия составляет 40–180 мкм в зависимости от назначения.

П. л. образуют покрытия, обладающие высокой стойкостью к действию воды, минер. к-т, щелочей, алифатич. углеводородов, спиртов, минер. масел; покрытия трудногорючи, их отличает высокая атмосферостойкость, прочность, эластичность, низкая паропроницаемость. Недостатки – невысокая теплостойкость, что приводит к размягчению при т-рах выше 60 °С, плохой блеск.

Осн. область применения П. л. – химически стойкие и атмосферостойкие покрытия для защиты в разл. климатич. зонах машин и аппаратов хим. произ-в, а также др. оборудования из металла, бетона, дерева.

Лит.: Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И., Лакокрасочные материалы. Справочное пособие, М., 1982. *В. Ю. Эрман.*

ПЕРХЛОРВИНИ́ЛОВЫЕ СМО́ЛЫ, то же, что *поливинилхлорид хлорированный.*

ПЕРХЛОРЭТИЛЕ́Н, то же, что *тетрахлорэтилен.*

ПЕСТИЦИ́ДНЫЕ ПРЕПАРА́ТЫ, товарные формы пестицидов, готовые для практич. применения; представляют собой композиции, содержащие собственно пестицид (действующее в-во) и вспомогат. в-ва, повышающие его эффективность и облегчающие применение. В состав П. п. может входить неск. действующих в-в; разные П. п. иногда смешивают непосредственно перед применением («баковые смеси»).

Выбор П. п. (формы применения) зависит от физ.-хим. св-в действующего в-ва (его р-римости, агрегатного состояния, стабильности и т. п.) и способа применения (опрыскивание, опыливание, внесение в почву или поливную воду, рассев, фумигация и т. п.). Одно и то же в-во в разных П. п. может проявлять разл. пестицидную активность и неодинаковые токсич. св-ва. П. п. должны обеспечивать наиб. эффективное и экономичное использование действующего в-ва, быть безопасными и удобными при применении, не терять активности и не изменять физ.-хим. св-в при хранении.

Качество П. п. во многом зависит от технологии их приготовления и оптим. подбора вспомогат. в-в. В большинстве П. п. используют, как правило, неионные ПАВ (смачиватели, диспергаторы, эмульгаторы), напр. алкиларильные эфиры полиоксиэтиленов, или их смеси с анионными ПАВ, напр. с алкилбензолсульфонатами (катионные ПАВ почти не используются). В качестве стабилизаторов дисперсий применяют анионные полиэлектролиты (лигносульфонаты Na или Ca либо продукты конденсации 2-нафталинсульфоната Na с CH_2O), в качестве наполнителей для сухих П. п. – измельченные прир. минералы со сравнительно высокой сорбц. емкостью (диатомит, вермикулит, аттапульгит, перлит, монтмориллонит, каолин и др.) и менее сорбирующие (тальк, пирофиллит, бентонит, пемзу, песок, кальцит, гипс и др.), а также синтетич. сорбенты (аэросил, силикагель, белую сажу). Иногда к П. п. добавляют антиоксиданты, ингибиторы коррозии, пеногасители, загустители, в-ва, уменьшающие испарение и регулирующие pH, и т. п.

Наиб. широкое практич. применение нашли П. п. в виде эмульгирующихся концентратов и смачивающихся порошков. Иногда пестициды используют в виде мазей, мастик, кремов, отравл. приманок.

Эмульгирующиеся концентраты – одна из наиб. распространенных и удобных форм П. п. Представляют собой 20–60%-ные р-ры пестицидов в несмешивающихся с водой р-рителях с добавкой 1–10% ПАВ (либо иногда готовые конц. эмульсии); при разбавлении их водой образуются эмульсии типа «масло в воде»; норма расхода при опрыскивании 200–2500 л/га. Выпускаются также концентраты, образующие обратные эмульсии типа «вода в масле», более удобные для авиаопрыскивания, т. к. их капли не так легко испаряются. Недостаток эмульсий, как и др. жидких П. п., – возможность осаждения действующего в-ва при понижении т-ры и потребность в спец. таре, требующей впоследствии обезвреживания.

Смачивающиеся порошки – неслеживающиеся порошкообразные П. п. (размер частиц < 40 мкм), образующие при разбавлении водой устойчивые суспензии. Содержат 20–90% действующего в-ва, 2–10% ПАВ и минер. наполнитель. Получают совместным размолом ингредиентов, иногда распылит. сушкой их влажной смеси. Если

действующее в-во низкоплавкое, для облегчения размола и предотвращения слеживания используют наполнитель с высокой сорбц. емкостью. Применяют для опрыскивания растений и почвы или для полусухого протравливания семян.

Концентраты суспензий – сметанообразные текучие П. п. Известны масляные, получаемые диспергированием смачивающихся порошков (размер частиц < 5 мкм) в неводном р-рителе, и водные концентраты. Содержат 20–60% действующего в-ва, до 10% ПАВ и разл. добавки: загустители – производные целлюлозы, желатины, поливинилпирролидона, бентонит и др. (до 2%); полиэлектролиты; пеногасители – силиконовые масла, жирные спирты $\geqslant C_8$ (до 0,2%); гликоли, понижающие т-ру замерзания (до 5%). Применяют, разбавляя водой, либо используют без разбавления для ультрамалообъемного опрыскивания.

Дусты – порошкообразные смеси пестицидов (0,1–20%) с наполнителем. Получают их либо совместным размолом, либо сначала готовят концентрат дуста с содержанием действующего в-ва 25–75% (пропитывают носитель р-ром или расплавом пестицида), а затем разбавляют тальком, пирофиллитом, карбонатом Са, каолином и др. В состав дустов иногда входят прилипатель (Na-соль карбоксиметилцеллюлозы, поливиниловый спирт, минер. масла, силиконы и др.). Применяют для наземного (онтим. размер частиц 10–30 мкм) и авиац. опыливания (размер частиц 20–40 мкм). Дусты менее эффективны при обработке растений, чем др. виды П. п., и вызывают запыление окружающей среды. Нек-рые фунгицидные дусты и их концентраты (обычно с прилипателем), иногда с добавками масла или глицерина для обеспыливания, используют для сухого протравливания семян.

Гранулир. препараты. Для обработки почвы (а иногда и растений) пестициды нередко используют в виде гранул диаметром 0,15–3 мм с концентрацией действующего в-ва до 20%. Гранулы обычно получают пропиткой зернистого носителя р-ром или расплавом пестицида. Используют минеральные, а иногда и орг. носители, напр. дробленые стержни початков кукурузы или скорлупу орехов; носителями могут служить гранулир. удобрения, если они не вызывают разложение пестицида. Гранулир. препараты м. б. получены также измельчением увлажненной смеси пестицида и носителя (напр., каолина или бентонита) и формовкой из полученной пасты шнуров, к-рые сушат, дробят и просеивают, отбирая частицы нужного размера. Для повышения мех. прочности используют склеивающие добавки (производные целлюлозы, лигносульфонат Na, крахмал и т. п.). Составом гранул можно регулировать скорость выделения из них пестицида.

Вместо смачивающихся порошков иногда выпускают диспергирующиеся гранулы, к-рые легко распадаются в воде с образованием суспензии. Такие гранулы готовят агломерацией смачивающихся порошков с небольшим кол-вом воды (иногда со склеивающими добавками) с послед. сушкой.

Микрокапсулир. препараты – одна из наиб. безопасных форм применения высокотоксичных пестицидов. Представляют собой частицы или капли пестицида (диаметр 5–100 мкм), заключенные в оболочку из синтетич. или прир. пленкообразующего в-ва (см. *Микрокапсулирование*). Из таких П. п. пестицид выделяется постепенно, по мере разрушения оболочки, что позволяет продлить срок его действия.

Аэрозольные препараты. Получают распылением р-ров или дисперсий (иногда при нагревании) с помощью спец. аэрозольных генераторов.

Для инсектицидной обработки жилых помещений, теплиц и садовых участков широко применяют П. п. в аэрозольной упаковке – баллончиках, содержащих р-р пестицида в сжиженном газе (фреоне, CH_3Cl, пропане) или в летучем р-рителе под давлением CO_2.

Для обработки теплиц и складов, а иногда и в лесном хозяйстве применяют дымовые шашки – металлич. коробки, содержащие термически стабильный пестицид (чаще всего γ-изомер гексахлорциклогексана) в смеси с окислителем ($KClO_3$, $NaClO_3$, нитраты и др.), горючим в-вом (уголь, древесные опилки и др.) и наполнителем, пассивирующим горение (каолин, диатомит). При поджигании шашки выделяется дым, содержащий пестицид. Принцип возгонки пестицида используют также в инсектицидных тлеющих спиралях с *пиретроидами*. Такие П. п. применяют в ряде стран против комаров в жилых помещениях.

Растворы. Р-римые и устойчивые к гидролизу пестициды, напр. гербициды 2,4-Д, 2М-4Х, глифосат, бентазон и др. (см. *Гербициды*), используют в виде водных р-ров. Мн. орг. пестициды выпускают в виде р-ров в минер. маслах. Для их приготовления используют ксилол и др. ароматич. р-рители C_8–C_{12}, иногда керосин и уайт-спирит; для повышения р-римости добавляют циклогексанон, изопропанол, изофорон, целлозольв, ДМФА и др. Конц. р-ры применяют для ультрамалообъемного опрыскивания с нормой расхода 0,5–5 л/га.

Отравленные приманки – смесь пестицида с нищ. аттрактантом; такие препараты нередко выпускают в виде гранул или таблеток. Применяют для борьбы с грызунами (иногда с птицами и насекомыми).

Продажа и применение каждого П. п. допускается лишь с разрешения спец. Государств. органов. При малейшем изменении рецептуры П. п. вновь подлежат проверке и регистрации.

Лит.: Мельников Н. Н., Пестициды. Химия, технология и применение, М., 1987, с. 26–41; Pesticide formulations, ed. by W. van Valkenburg, N.Y., 1973; Advances in pesticide formulation technology, ed. by H. B. Scher, Wash., 1984.

Г. С. Швиндлерман.

ПЕСТИЦИ́ДЫ (от лат. pestis – зараза и caedo – убиваю), хим. ср-ва борьбы с вредоносными или нежелат. микроорганизмами, растениями и животными. По своему назначению П. разделяют на *инсектициды* – ср-ва борьбы с насекомыми, *акарициды* – с клещами, *гербициды* – с нежелат. растительностью, *альгициды* – с водорослями, *фунгициды* – с грибами, *бактерициды* – с бактериями, *моллюскоциды* – с улитками и слизнями, *нематоциды* – с нематодами, *зооциды* – с вредителями из числа позвоночных. К П. относят *репелленты* и *антифиданты* – в-ва, способные отпугивать вредные организмы; *аттрактанты* – привлекающие в-ва, к-рые используют для дезориентации, контроля или послед. уничтожения определенных видов животных; гормональные инсектициды и хемостерилизаторы – препятствуют нормальному развитию и размножению, а также в-ва, по механизму действия родственные гербицидам: *регуляторы роста растений* влияют на процессы роста и развития растений, *дефолианты* – удаляют листья, *десиканты* – подсушивают растения.

Собственно П. (действующие в-ва, или действующие начала) – природные или чаще всего синтетич. в-ва. Они почти всегда применяются не в чистом виде, а в виде разл. композиций с разбавителями и ПАВ (см. *Пестицидные препараты*); иногда используют спец. добавки, напр. *антидоты для растений*, повышающие избирательность гербицидов, синергисты, повышающие активность инсектицидов.

Нек-рые П. проявляют свое действие в газо- или парообразном состоянии (*фумиганты*); иногда используют т. наз. пропестициды – в-ва, к-рые превращ. в П. лишь во время их применения или после попадания в живой организм.

Известно неск. тысяч действующих в-в; в мировом ассортименте постоянно используется ок. 500 (в СССР на 1990 разрешено 273 в-ва). Ассортимент П. постоянно обновляется, что связано с необходимостью создания более эффективных и безопасных для людей и окружающей среды П., а также с развитием у насекомых, клещей, грибов и бактерий резистентности (устойчивости) при длит. применении одних и тех же П.

Осн. характеристики П.: активность по отношению к целевым организмам, избирательность действия, безопасность для людей и окружающей среды.

Активность П. зависит от их способности проникать в организм, передвигаться в нем к месту действия и подавлять жизненно важные процессы; от кол-ва П. (измеряется дозой в мг на весь организм или единицу его веса либо концентрацией действующего в-ва в рабочем р-ре) и времени его воздействия. Мера активности П. – $ЛД_{50}$ или $СК_{50}$ (соотв.

доза или концентрация р-ра, вызывающая гибель 50% организмов), на практике – норма расхода действующего в-ва на единицу площади (массы, объема), при к-рой достигается необходимый защитный эффект.

Избирательность П. (способность уничтожать одни виды организмов, не затрагивая другие) зависит от различий в биохим. процессах, ферментах и субстратах у организмов разных видов и, следовательно, от неодинаковой их способности к поглощению П. и детоксикации (путем биоокисления, гидролиза и т. п.), а также от применяемых доз (с повышением дозы избирательность может утрачиваться).

Экологич. безопасность П. связана с их избирательностью, а также большей или меньшей персистентностью – способностью сохраняться какое-то время в окружающей среде, не теряя своей биол. активности. Персистентность одного и того же П. может существенно меняться в разл. объектах окружающей среды и в разл. климатич. условиях.

Многие П. токсичны для людей и теплокровных. По острой пероральной токсичности (измеряемой чаще всего на крысах) для П. в СССР принята след. классификация: чрезвычайно опасные – $ЛД_{50}$ до 15 мг/кг, высокоопасные – 15–150 мг/кг, умеренноопасные – 150–5000 мг/кг, малоопасные – св. 5000 мг/кг.

Среди П., используемых для защиты растений, различают контактные П. (действующие в местах соприкосновения) и системные (способные всасываться и передвигаться по сосудистой системе в разные части растения). Как правило, системные П. более эффективны.

Простейшие П. (сера, соед. As, экстракты нек-рых растений) известны с давних пор, но широкое применение П. получили после 2-й мировой войны, став неотъемлемой частью с.-х. произ-ва и важнейшим ср-вом борьбы с членистоногими – переносчиками малярии и др. инфекц. заболеваний. Св. 80% выпускаемых П. используется в качестве хим. ср-в защиты растений, остальные – в быту, в здравоохранении, а также в пром-сти (гл. обр. как *антисептические средства*).

Применение П. в с. х-ве способствует повышению его продуктивности и снижению потерь, однако сопряжено с возможностью попадания остаточных кол-в П. в продукты питания и экологич. опасностью, напр. с накоплением П. в почве, попаданием в грунтовые и поверхностные воды, нарушением естеств. биоценозов, вредным влиянием на фауну и здоровье людей. Поэтому за ассортиментом и техникой применения П. установлен жесткий контроль. Наиб. применение находят П. с низкими нормами расхода (5–50 г/га); распространение получили также безопасные синтетич. *феромоны*.

Во всех странах произ-во и использование каждого из П. допускается лишь с разрешения государств. органов; одновременно устанавливаются ПДК в воздухе и воде, допустимые остаточные кол-ва в продуктах питания, методы аналит. контроля, а также правила транспортировки и хранения П.

Мировое произ-во П. (действующих в-в) ок. 2 млн. т/год (1984), в т. ч. в США 535 тыс. т/год (1986), в СССР 327 тыс. т/год (1987). В 1990–2000 ожидается дальнейший рост произ-ва П., поскольку экологически более безопасные альтернативные методы защиты растений (напр., биологический) недостаточно разработаны, особенно в области борьбы с сорняками.

Лит.: Справочник по пестицидам, М., 1985; Мельников Н. Н., Пестициды. Химия, технология и применение, М., 1987; «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1988, т. 23, № 6; Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, hrsg. von R. Wegler, Bd 1–8, B., 1970–82; Cremlyn R., Pesticides: Preparation and mode of action, Chichester, 1978; Ware G. W., Pesticides: theory and application, S.-F., 1983; Chemistry of pesticides, ed. by K. H. Büchel, N. Y., 1983; The pesticide manual, ed. by Ch. R. Worthing, 8 ed., Croydon, 1987.

Г. С. Швиндлерман.

ПЕТРОЛА́ТУМ (от ср.-век. лат. petroleum – нефть), смесь парафина, церезина и масла (7–38%), получаемая при депарафинизации остаточных нефтяных масел сернокислотной или селективной очистки; вязкая светло-коричневая масса, т. каплепад. 55–65 °С, т. всп. 230–255 °С. Применяют как сырье для получения церезина, компонент смазок, электроизоляц. составов, антиозонант для резины.

ПЕТРОЛЕ́ЙНЫЙ ЭФИ́Р (нефрас-П4-30/80), жидкая смесь насыщ. алифатич. углеводородов (гл. обр. C_5–C_6 изостроения, до 85%). Пределы выкипания 30–80 °С, плотн. 0,650–0,695 г/см³; олефиновые и ароматич. углеводороды, сера, вода и мех. примеси должны отсутствовать. Получают отгоном легких фракций из бензинов прямой перегонки нефти или из продуктов гидрокрекинга, а также синтезом из CO и H_2 в присут. катализатора. Применяют в качестве р-рителя смол, жиров, эфирных масел и

Лит.: Папок К. К., Рагозин Н. А., Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям, 4 изд., М., 1975, с. 356; Топлива, смазочные материалы, технические жидкости, под ред. В. М. Школьникова, М., 1989, с. 385.

В. Г. Спиркин.

ПЕТРОХИ́МИЯ, раздел петрографии (от греч. πέτρα – камень и gráphō – пишу, описываю) – науки о горных изучающий распределение хим. элементов в горных породах и хим. аспекты процессов формирования горных пород. Обычно выделяют три главных направления П.: 1) соотношений между хим. составами разл. горных пород их естеств. ассоциаций; 2) оценка средних хим. составов всех видов горных пород; 3) изучение химизма породообразующих процессов с помощью эмпирич. данных по хим. составу горных пород. Понятие П. введено А. Н. Заварицким (1944). Сначала П. изучала только магматич. горные породы, в частности закономерности строения и эволюции в-ва литосферы Земли, связанные с образованием в недрах Земли магмы (силикатного расплава), ее проникновением в верх. части литосферы, кристаллизацией, дифференциацией и застыванием. Впоследствии областью исследования П. стали также метаморфические, метасоматические и иногда осадочные горные породы.

Хим. состав горных пород устанавливают лаб. анализами и выражают содержанием оксидов (в % по массе). Разл. системы пересчетов результатов хим. анализов горных пород обнаруживают закономерные связи между составами последних, а также тенденции их изменения.

Путем сравнения хим. особенностей естеств. ассоциаций горных пород выявляют причины их разнообразия, разрабатывают хим. классификации и объясняют происхождение горных пород. Систематика А. Н. Заварицкого предусматривает разделение составов горных пород на три хим. класса (ряда): I – нормальный (содержание Al_2O_3 больше общего содержания оксидов Na и K, но меньше общего содержания оксидов Ca, Na и K); II – плюмазитовый (пересыщ. глиноземом, т. е. содержание Al_2O_3 преобладает над общим содержанием оксидов Ca, Na и K); III – агпаитовый (содержание оксидов Na и K преобладает над содержанием Al_2O_3). Основой унифицированной и упорядоченной систематики горных пород, принятой Межведомств. петрографич. комитетом СССР, являются содержание и соотношения кол-в SiO_2, Na_2O, K_2O, Al_2O_3, ($FeO + Fe_2O_3$) в породе, а также минер. состав последней. По кол-ву SiO_2 (*a*, % по массе) выделены группы пород: ультраосновные ($a < 44$), основные ($a = 44 - 53$), средние ($a = 53 - 64$) и кислые ($a > 64$). Совокупность горных пород с определенным соотношением SiO_2 и ($K_2O + Na_2O$) представляет собой семейство пород; в зависимости от соотношения др. оксидов выделяют виды и разновидности пород.

С учетом минер. состава выделены след. серии магматич. горных пород: в зависимости от соотношения ($K_2O + Na_2O$) и SiO_2 – щелочная, субщелочная и нормальная; от соотношения (FeO/MgO) и SiO_2 – толеитовая и известково-щелочная; от соотношения (K_2O/Na_2O) и SiO_2 – натриевая, калиево-натриевая и калиевая. Петрохим. серии магматич. горных пород позволяют реконструировать геодинамич. обстановки геол. прошлого в земной коре: напр., толеитовая, известково-щелочная и субщелочная серии характерны для океанских юных островных дуг, известково-щелочная и субщелочная – для активных континентальных окраин андийского типа, толеитовая, субщелочная и щелочная – для

континентальных рифтов. Каждой геодинамич. обстановке отвечает специфич. тип рудообразования.

Главная цель П. метаморфич. пород – реконструкция состава первичного субстрата метаморфизов. толщ. Причем удается не просто отличить первично-магматич. породы от первично-осадочных, но и установить метаморфич. аналоги практически всех типов осадочных, вулканогенных и интрузивных образований.

П. метасоматич. пород позволяет установить количеств. баланс в-ва при его миграции в земной коре. Особенно важно это при изучении околожильных изменений и ореолов вокруг магматич. тел, на основании чего удается предсказать наличие скрытого на глубине рудного тела.

Перспективы развития П. связаны с развитием петрографии более широким использованием экспрессных и точных методов анализа хим. состава горных пород и минералов.

Лит.: Заварицкий А. Н., Введение в петрохимию изверженных горных пород, 2 изд., М.–Л., 1950; Казицын Ю. В., Рудник В. А., Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород, М., 1968; Соловьев С. П., Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии, Л., 1970; Предовский А. А., Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенноосадочных образований докембрия, Апатиты, 1970; Магматические горные породы. Классификация, номенклатура, петрография, ч. 1–2, М., 1983; Магматические горные породы. Эволюция магматизма в истории Земли. М., 1987.

В. И. Коваленко.

Печатание ТКА́НЕЙ (печать, набивка), узорчатое или одностороннее крашение. Принципиальной разницы между крашением и печатанием (П.) с точки зрения механизма взаимод. красителя с субстратом нет. Существуют различия в требованиях, предъявляемых к красителям для П. и крашения. Водорастворимые красители должны иметь высокую р-римость, а нерастворимые – высокую дисперсность, т. к. концентрация красителя для П. должна быть значительно выше, чем в красильной ванне. В состав краски для П. входят краситель, загуститель (крахмал, декстрин, агар-агар, акриловая эмульсия и др.) и разл. вспомогат. в-ва (катализатор, мягчитель и т. д.). От загустителя зависит степень фиксации красителя, четкость контура рисунка, устойчивость окраски и гриф текстильного материала. Фиксация красителей на волокне при П. происходит, как правило, при более высоких т-рах и в более жестких условиях, чем при крашении. Для П. можно использовать те же классы красителей, что и для крашения, однако практически используются только красители, имеющие высокую устойчивость к мокрым обработкам, т. к. после фиксации красителя требуется тщательная промывка.

По хл.-бум. и вискозным тканям печатают преим. *кубовыми красителями, активными красителями, кубозолями,* компонентами, образующими красители на волокне, и пигментами; для вискозных тканей используют также в небольшом кол-ве *прямые красители* с закреплением дициандиамидом. Сернистые красители, широко применяемые в крашении целлюлозных тканей, для П. не применяются. По льняным тканям, а также по хл.-бум. и вискозным трикотажным полотнам печатают активными и кубовыми красителями, а также пигментами; по шерстяным тканям – активными и *кислотными красителями;* по ацетатным, триацетатным, полиэфирным тканям и трикотажу – только *дисперсными красителями;* по полиамидным – кислотными, активными и изредка дисперсными красителями; по полиакрилонитрильным – *катионными красителями.* Наиб. универсальны для П. на всех текстильных материалах пигменты, к-рые не имеют сродства к субстратам и фиксируются вместе с загустителем с помощью спец. в-ва – фиксатора (связующее в-во), что исключает промывку.

Известны прямой, вытравной, резервный и переводной способы П. В наиб. простом и распространенном – прямом П. краситель наносят на бесцв. или окраш. материал с помощью гравир. валов или сетчатых шаблонов с послед. высушиванием и фиксацией красителя в паровой среде или сухим теплом (ИК облучение или сухой горячий воздух). Этот способ П. используется для всех текстильных материалов.

При вытравном П. по ткани, сплошь окрашенной красителем, к-рый легко разрушается под действием окислителей и восстановителей, печатают вытравным составом (в-во, разрушающее краситель, с разл. добавками). Если в состав краски для П. ввести краситель, устойчивый к вытравному составу, вытравка получается цветной. Вытравное П. чаще всего используют по хл.-бум. тканям, окрашенным прямыми или активными азокрасителями (для цветной вытравки используют кубовые красители), а также по тканям из ацетилцеллюлозных и полиэфирных волокон, окрашенных дисперсными азокрасителями (для цветной вытравки используют дисперсные антрахиноновые красители).

При резервном П. на бесцв. ткань наносят рисунок с помощью цветной или бесцв. резервной краски, в состав к-рой входят загуститель и резервирующее в-во (нек-рые ПАВ), препятствующее фиксации красителей, применяемых для крашения; затем материал окрашивают. Резервное П. используют в осн. на целлюлозных тканях. Наиб. эффективно применение активных хлортриазиновых красителей вместе с резервной краской и послед. крашение активными винилсульфоновыми красителями.

При переводном П. рисунок сначала наносят на подложку (чаще всего на бумагу), а затем переносят с подложки на ткань под термопрессом или на горячем каландре. Применяют преим. для полиэфирных, ацетилцеллюлозных и полиамидных материалов, используя легко сублимирующиеся дисперсные красители.

П. хл.-бум., льняных и нек-рых шелковых тканей осуществляют на машинах с гравир. валами. Для П. шерстяных, большинства шелковых тканей и трикотажа используют сетчатые шаблоны – плоские и круглые (т. наз. фотофильмпечать); плоскими шаблонами печатают вручную на столах или на спец. машинах, более производительны и дают высокий колористич. эффект машины с круглыми шаблонами. Для переводного способа П. рисунок на бумагу наносят на полиграфич. машинах или на машинах с круглыми шаблонами. Фиксация красителей осуществляется в зрельнике (термокамера с паром или сухим теплом), от выбора к-рого и качества его работы зависит степень фиксации красителей на ткани, яркость и устойчивость окраски.

Лит.: Шиканова И. А., Технология отделки шерстяных тканей, М., 1972; Пичхадзе Ш. В., Сошина С. М., Теория и практика крашения и печатания тканей из натурального шелка, М., 1975; Беленький Л. И., Физико-химические основы отделочного производства текстильной промышленности, М., 1979; Прогресс техники и технологии печатания тканей, М., 1980; Беленький Л. И., Росинская И. Я., Олтаржевская Н. Д., Крашение и печатание текстильных материалов из смесей природных и химических волокон, М., 1987.

В. В. Карпов.

ПЕ́ЧИ. Промышленные П. – устройства с камерой, ограниченной от окружающей среды, предназначенные для получения материалов и изделий при тепловом воздействии на исходные в-ва. Теплота выделяется в результате горения топлива или превращения электрич. (реже солнечной) энергии. Осн. части П.: теплогенератор (источник тепла); рабочая камера, в к-рой находятся материалы или изделия; теплоотборник, служащий для охлаждения изделий после их термич. обработки; устройства для подвода топлива или электрич. энергии, а также для отвода продуктов сгорания; механизмы для загрузки, транспортировки через П. и выгрузки материалов или изделий; система автоматич. управления работой П.; строит. конструкции (фундамент, футеровка для ограждения рабочей камеры от окружающей среды, каркас для обеспечения необходимой прочности и крепления горелок или форсунок, кожух для герметизации П. и обеспечения ее прочности); устройства для утилизации тепла и продуктов сгорания топлива (рекуператоры, регенераторы). В большинстве П. теплогенераторы и теплоотборники совмещены с рабочей камерой.

Классификация. П. классифицируют по термотехнол., теплотехн. и мех. характеристикам, а также с учетом конструктивных особенностей, состояния и св-в печной среды (смеси в-в в рабочей камере кроме исходных материалов и целевых продуктов). По термотехнол. признакам П. подразделяют на физические, в к-рых получение продукта основано на целенаправленных физ. превращ. исходных материалов без

хим. взаимод. между ними, и химические, в к-рых получение продукта основано на целенаправленных хим. взаимод. между исходными материалами. По характеру течения термотехнол. процесса во времени различают П. периодического и П. непрерывного действия.

По теплотехн. признакам П. подразделяют след. образом. В зависимости от источника тепла выделяют экзотермич. (или пламенные), электротермич. (или электрич.), оптич. (в т. ч. гелиотермич., или солнечные) и смешанные П. В экзотермических П. источником тепла м. б. исходные материалы, вводимое топливо (газообразное, жидкое либо твердое) или и то и другое одновременно. Электротермические П. подразделяют на П. сопротивления, дуговые, дуговые П. сопротивления, электронолучевые и индукционные. Различают также П. с теплогенерацией в рабочей камере и вне ее, со встроенными рекуператорами или без них, а также проходные (однократные) и рециркуляционные (многократные), в к-рых газообразный теплоноситель в рабочей камере используется соотв. один или много раз. В зависимости от вида теплообмена выделяют конвекционные, радиационные, кондуктивные и смешанные П.

По мех. признакам П. подразделяются след. образом: по способу транспортировки исходных материалов и полученных продуктов – на конвейерные, роликовые, рольганговые, вагонеточные и др.; по характеру движения газовых потоков в рабочих камерах – на П. с криволинейными (круговыми, циклонными и др.) или прямолинейными потоками; по взаимной ориентации потоков исходных материалов и продуктов – на прямоточные, противоточные и перекрестные.

Различают П. контролируемого и неконтролируемого хим. состава, вакуумные или работающие под давлением. П. бывают с газовой, жидкой, твердой или смешанной печной средой. Последняя состоит из продуктов сгорания топлива, отходов физ. и хим. превращений исходных материалов и из специально вводимых компонентов, необходимых для защиты исходных материалов и продуктов от нежелат. хим. воздействий.

По конструктивным признакам П. подразделяются на шахтные, туннельные, кольцевые, ретортные, муфельные, тигельные, горшковые, ванные, трубчатые, полочные, камерные, вращающиеся, колпачковые, ямные, секционные, многоподовые с пульсирующим или шагающим подом и т. д.

Основные показатели работы П. – производительность, тепловая мощность, кпд. Производительность обычно измеряют кол-вом исходного материала (сырья), проходящего через нее в единицу времени, или кол-вом продукта, получаемого за определенное время, и выражается в т/ч или т/сут. Тепловая мощность, или полезная тепловая нагрузка (иногда наз. также теплопроизводительностью), соответствует кол-ву тепла, воспринимаемого сырьем в П. в единицу времени; выражается в МВт. Кпд показывает, насколько эффективно используется тепло, получаемое при сжигании топлива, и составляет обычно 0,6–0,8.

Процессы, протекающие в П. В рабочей камере одновременно осуществляются термотехнол., теплотехн. и мех. процессы, в к-рых участвуют исходные материалы, продукты, печная среда и футеровка. К мех. процессам относятся перемещение в рабочей камере исходных материалов, продуктов и печной среды, к-рые должны создавать в рабочей камере оптим. условия для осуществления термотехнол. процессов.

Термотехнол. процессы весьма разнообразны. К физ. процессам, в частности, относятся: 1) тепловая активация металлов и сплавов, к-рую проводят, напр., для их подготовки к послед. пластич. деформации (ковке, прокату, волочению и др.); 2) термич. обработка исходных материалов – способ изменения их структуры и св-в в заданном направлении путем их нагревания и охлаждения с определенным режимом изменения т-р во времени и по объему П.; напр., отпуск и нормализация стали заключаются в нагреве ее до т-р соотв. ниже нижней критической или выше (на 20–50 °С) верхней критической, выдерживании при этих т-рах и послед. охлаждении, что приводит к повышению пластичности и ударной вязкости стали; 3) плавление исходных материалов, осуществляемое для послед. придания металлам и сплавам заданных форм, получения сплавов и твердых р-ров заданного хим. состава и физ. св-в, термич. рафинирования расплавл. металлов, направл. кристаллизации и зонной плавки при выращивании монокристаллов и глубокой очистки металлов и т. д.; 4) испарение исходных материалов, осуществляемое, напр., для селективного разделения расплавов и при первичной переработке нефти; 5) термич. обезвоживание жидких отходов – эффективный способ снижения загрязнения окружающей среды, в результате к-рого получают твердый сухой остаток в виде порошка или гранул.

К хим. термотехнол. процессам относятся, в частности, *крекинг, коксование, пиролиз*, варка стекла, термохим. рафинирование (очистка от примесей) металлов, возгонка (перевод в-ва из твердого состояния в газообразное, напр. при получении желтого фосфора), термосинтез (получение при высоких т-рах CaC_2, CS_2 и др.), термич. разложение сложных хим. в-в (используется, напр., при получении кальцинир. соды, техн. углерода), высокотемпературная деструкция углеводородного сырья (напр., для получения из нефти низших олефинов и жидких продуктов пиролиза – бензола, толуола и др.), термич. обезвреживание отходов (распад их на нейтральные к окружающей среде в-ва), а также обжиг, сжигание, выплавка, хим.-термич. обработка металлов.

Обжиг – термич. обработка материалов с целью направл. изменения их физ. св-в и хим. состава. При этом исходный материал сначала нагревают до определенной т-ры, выдерживают при ней и затем охлаждают с заданной скоростью. Обжиг применяют для термич. подготовки руд и их концентратов к послед. переработке, для получения конечных хим. продуктов и изделий (ртути, сурьмы, извести, керамики, эмалей, красок и др.). Различают обжиг с получением порошка и обжиг со спеканием.

При обжиге могут протекать процессы дистилляции, пиролиза, диссоциации, синтеза новых соед. из исходных, *спекания*, кальцинации (напр., разложение $NaHCO_3$) в сочетании с разл. хим. р-циями. По химизму протекающих процессов выделяют неск. видов обжига. Окислит. обжиг применяют для перевода сульфидов металлов в оксиды, иногда с получением окускованного материала (как, напр., при произ-ве меди, цинка, никеля). Окислительно-сульфатизирующий обжиг применяют перед гидрометаллургич. переделом для перевода цветных металлов в р-римые в воде сульфаты, железа – в нерастворимые в воде оксиды. С помощью окислительно-возгоночного обжига из медеэлектролитных шламов удаляют селен благодаря окислению его до SeO_2, к-рый возгоняется. При окислительно-спекающем обжиге медеэлектролитные шламы спекают с содой для перевода селена в водорастворимые селенит и селенат натрия, а теллура – в р-римый в к-тах теллурат натрия. Окислит.-восстановит. обжиг отличается от окислительного введением в шихту неск-рого кол-ва угля, что приводит к образованию летучих низших оксидов и, т. обр., облегчает выделение в газообразном состоянии компонентов, высшие оксиды к-рых слаболетучи.

Восстановит. обжиг применяют для получения металлов или их низших оксидов из высших, напр. MnO из концентрата MnO_2. С помощью восстановит. магнетизир. обжига слабомагн. железную руду переводят в искусств. магнетит. Восстановительно-металлизирующим обжигом получают губчатое железо и железные порошки, восстановительно-дистилляционным – сурьму. Восстановительно-сульфатизирующий обжиг служит для переработки бедных никель-кобальтовых руд, восстановительно-хлорирующий обжиг – для облегчения извлечения Ti, Nb и Cu из никелевых концентратов (обжиг производится в присут. газообразного хлора). Восстановительно-хлорирующий сегрегац. обжиг осуществляют в присут. твердого восстановителя с добавкой хлоридов Na и Ca и используют для подготовки

трудноообогатимых руд цветных металлов к флотации или магн. сепарации.

Хлорирующий обжиг применяют для перевода ценных компонентов руды в легкорастворимые или легколетучие хлориды (напр., при произ-ве титана и циркония). В результате декарбонизир. обжига удаляют карбонаты Са, Mo, Ba (напр., при обжиге известняка, доломита, магнезита, фосфорита). Кальцинирующий обжиг применяют для удаления конституц. влаги и CO_2 (при произ-ве соды, извести и т. д.). Дистилляц. обжиг – отгонка в парообразном состоянии из руды или ее концентратов ценных составляющих (напр., Sb, Hg, As), к-рые затем конденсируют.

Обжиг проводят для получения минер. вяжущих в-в (портландцемента, высокообжигового гипса и др.), искусств. пористых заполнителей (керамзита, вспученного перлита, аглопирита и др.). Иногда обжиг совмещают со спеканием руды или концентрата с активными добавками (сода, мел и т. д.) или компонентами шихты (обжиг с окускованием) для облегчения послед. обработки.

Сжигание – процесс горения исходных горючих материалов для получения новых продуктов или освобождения хим. энергии. В П. сжигают сероводород, серу, фосфор, ацетилен, уголь, мазут, пропан, бутан, прир. газ и др.

Выплавка металлов – процесс получения металлов из руд и шихт, основанный на полном их расплавлении и разделении расплава. Таким образом получают сталь, чугун, никель, кобальт, свинец, черновые медь и кадмий, олово, сурьму и др. (см. *Металлургия*).

Хим.-термич. обработка металлов – процесс диффузионного насыщения пов-сти металла разл. хим. в-вами при повыш. т-рах для придания металлам повыш. износостойкости, жаростойкости, коррозионной стойкости, усталостной прочности и др. св-в.

При хим. превращениях исходных материалов в П. наряду с целевыми продуктами образуются твердые, жидкие и газообразные отходы, нек-рые из к-рых экологически вредны. Эти отходы перерабатывают на новые полезные продукты или подвергают хим. либо термич. обезвреживанию в других П. Термотехнол. процессы, приводящие к появлению экологически вредных реакц. газов, необходимо осуществлять так, чтобы эти газы не контактировали с дымовыми газами, получаемыми при сжигании топлива.

Конструкции П. В зависимости от целей и характера термотехнол. процессов конструкции П. имеют свои особенности. В качестве примера на рис. 1 приведена схема герметизированной электрической ванной П., предназначенной для получения желтого фосфора. Она имеет круглую форму и футерована углеграфитными блоками, а верх. часть стенки – шамотными кирпичами. Осн. конструктивный элемент этой П. – ванна 6. В ней осуществляются превращ. исходных материалов и получается желтый фосфор, к-рый возгоняется и выводится из П. В боковых стенках ванны установлены летки 10 для выпуска шлака и феррофосфора. Ванна заключена в металлич. кожух 4, к-рый обеспечивает ее мех. прочность и герметичность. Ванна сверху закрывается сводом 8 из жаропрочного железобетона; на своде установлена электроизоляц. газонепроницаемая металлич. крышка 3. На своде и крышке имеются отверстия для прохода электродов 7, течек (отверстий) 2 для подачи исходных материалов и отводов газообразных продуктов. Передача электроэнергии электродам, удерживание, регулирование их положения в ванне осуществляется с помощью электрододержателей 1. П. непрерывно охлаждается водой.

На рис. 2 приведена схема вращающейся П., в к-рой осуществляется обжиг сыпучих материалов (шамота, магнезита, доломита, керамзита, боксита, марганцевой, цинковой и др. руд, киновари и т. д.). Эта П. имеет цилиндрич. рабочую камеру – барабан 3, выполненный из огнеупорного кирпича и заключенный в стальной корпус, на к-ром установлены бандажы 4 и венцовая шестерня 5. Бандажами П. устанавливается на упорные и опорные ролики, к-рые смонтированы на металлич. рамах и находятся на бетонном фундаменте (опорно-упорная станция 9). Загрузка исходного

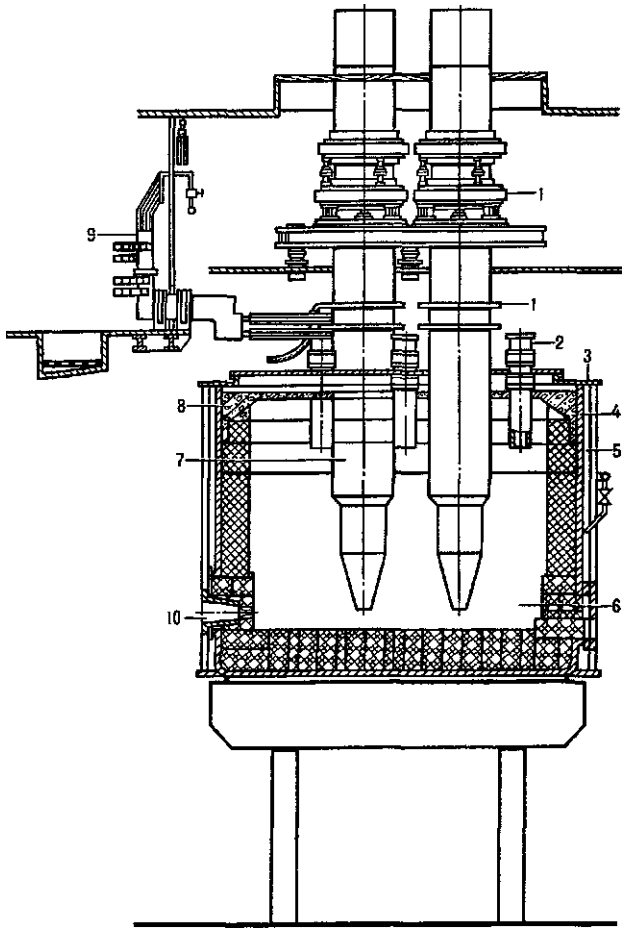


Рис 1 Электрич руднотермич печь для получения фосфора 1 – электрододержатель, 2 – течки, 3 – крышка, 4 – кожух ванны, 5 – водоохлаждение ванны, 6 – ванна, 7 – электроды, 8 – свод, 9 – трансформатор, 10 – летка

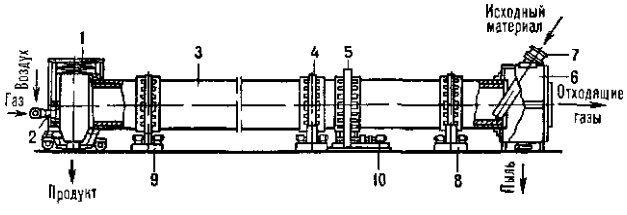


Рис 2 Вращающаяся печь 1 – откатная головка, 2 – горелка, 3 – барабан; 4 – бандаж, 5 – венцовая шестерня, 6 – пыльная камера, 7 – наклонная течка, 8 – опорная станция, 9 – опорно-упорная станция, 10 – механизм привода.

материала производится по наклонной течке 7, расположенной в пыльной камере 6, а разгрузка осуществляется через откатную головку 1, в к-рой установлена горелка (или форсунка) 2 для сжигания топлива. Перемещение исходного материала вдоль продольной оси П. осуществляется благодаря вращению корпуса, установленного под углом 2–4° к горизонту. Во вращение П. приводится спец. механизмом привода 10. В месте соединения корпуса П. с пыльной камерой и откатной головкой установлены уплотняющие устройства. В рабочей камере нек-рых П. имеются внутрипечные теплообменники для интенсификации обжига. В нашей стране эксплуатируются вращающиеся П. диаметром от 1 до 7 м и длиной от 12 до 230 м.

На рис. 3 приведена схема многоподовой П., предназначенной для обжига сыпучих материалов (сульфидов металлов, магнезита, извести, золото- и серебросодержащих руд и т. д.). Она выполнена из огнеупорных и теплоизоляц. материалов; снаружи заключена в стальной кожух. Топливом в ней может служить мазут или прир. газ. Рабочая камера имеет форму вертикального цилиндра, разделенного горизонтально расположенными подами 1 на неск. кольцевых реакц. камер с разл. температурными режимами. На подах имеются отверстия 2, расположенные попеременно на периферии или в центре, для пропускания исходного материала и печных газов. Перемещение по подам с одновремен. перемешиванием обжигаемого материала осуществляется перегребающим устройством, состоящим из центрального пустотелого вала 6 и закрепленных в нем рукояток с гребками 5 (мех. мешалками). Центральный вал и рукоятки охлаждаются воздухом, подаваемым от вентилятора 7. Этот воздух затем м. б. использован для сжигания топлива. Перегребающее устройство приводится во вращение механизмом привода 8, состоящим из электромотора и спец. редуктора, расположенного под П.

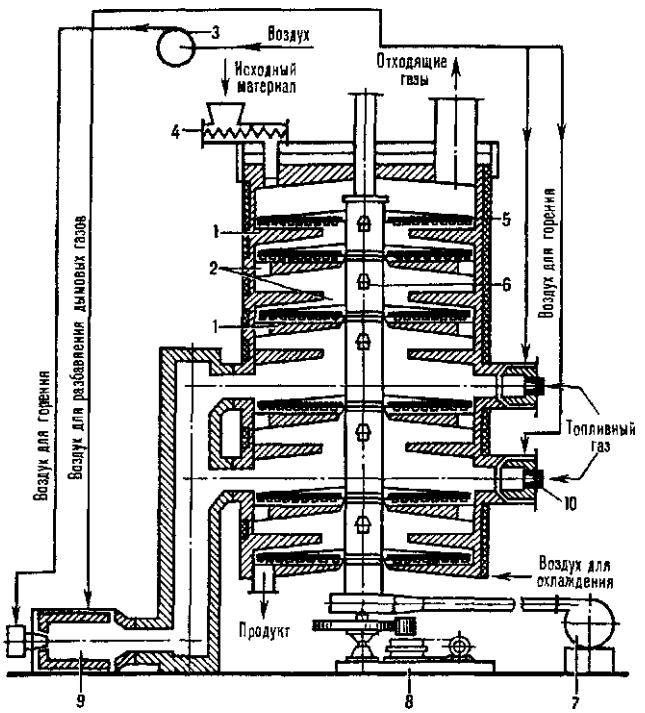


Рис. 3. Многоподовая печь на мазутном и газовом топливе: 1 – поды, 2 – отверстия, 3, 7 – вентиляторы, 4 – шнек, 5 – гребки, 6 – вал, 8 – механизм привода, 9 – мазутная топка, 10 – горелки.

Исходный материал загружают на верх. под через шнек 4 и гребками перемещают до отверстия на нем, через к-рое он подается вниз – на след. под, совершая сложный зигзагообразный путь по всем подам, и выгружается внизу П. На нек-рых кольцевых камерах снаружи П. установлены горелки 10 для сжигания газообразного топлива (топливного газа), полученные дымовые газы в смеси с газами, к-рые выделяются при протекании термотехнол. процессов, являются теплоносителями, движутся по рабочим камерам вверх и выводятся из П. Мазутное топливо сжигается в спец. отдельно стоящей топке 9, и образовавшиеся газы по футеров. трубе подаются в П. Диаметр промышленных П. обычно 1,6–6,8 м, число подов 4–16, общая пов-сть подов составляет 6,5–370 м^2.

Доменная шахтная П. (рис. 4) предназначена для выплавки чугуна из железных руд. Главный термотехнол. процесс в ней – восстановление оксидов железа. Осн. частями П. являются колошник 1, шахта 2, распар 3, заплечники 4, горн 5, лещадь (основание, или дно, горна) и железобетонный фундамент 22. Через спец. засыпной аппарат 6 в колошник загружают исходные шихтовые материалы и отводят образующиеся газы. Ниже колошника расположена шахта конич. формы, в к-рой материалы нагреваются, увеличиваются в объеме и опускаются вниз под действием собств. веса. Распар – наиб. широкая цилиндрич. часть П., соединяющая шахту с заплечниками. В заплечниках происходит выгорание кокса и образование жидких продуктов плавки, т. е. уменьшение объема находящихся в П. Ниж. часть П. – горн делится на две зоны: верхнюю – фурменную, в к-рой установлены фурмы 9 для вдувания горячего воздуха (дутья) и топлива (прир. газа, мазута и др.), и нижнюю – металлоприемник, где накапливаются жидкий чугун и шлак и затем выпускаются через летки 10, 11 по желобам 21 в ковш. Изнутри П. футерована высококачеств. огнеупорными материалами и заключена в стальной кожух 16. Для предохранения от разрушения футеровка охлаждается металлич.

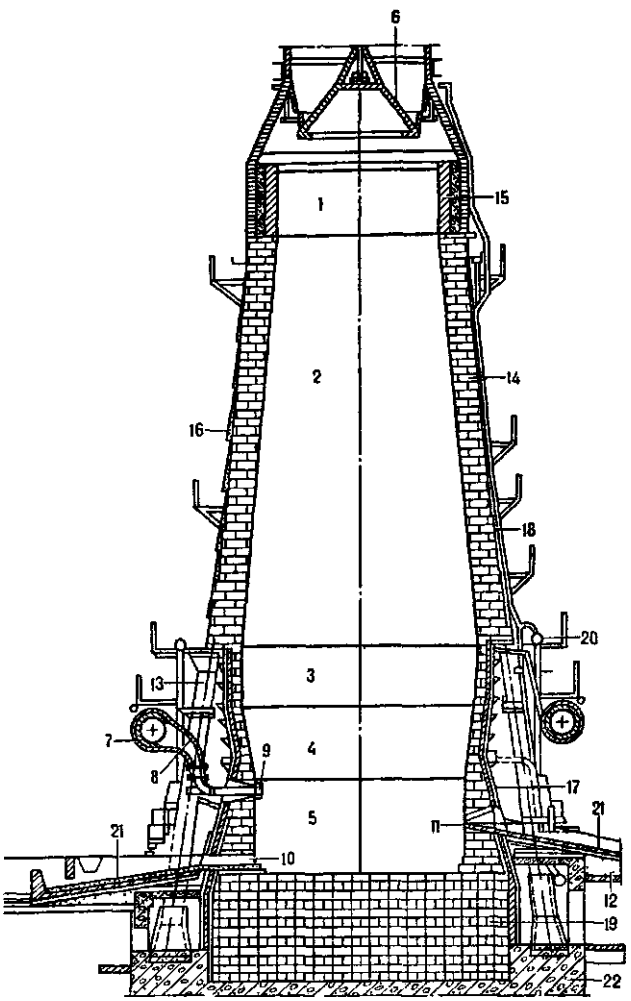


Рис. 4. Доменная печь: 1 – колошник, 2 – шахта, 3 – распар, 4 – заплечники; 5 – горн, 6 – засыпной аппарат, 7 – кольцевая труба для дутья, 8 – фурменный рукав, 9 – фурма, 10 – чугунная летка, 11 – шлаковая летка, 12 – шлаковый желоб, 13 – колонна шахты, 14 – огнеупорная футеровка, 15 – металлич. защита колошника, 16 – кожух печи, 17 – вертикальный холодильник, 18 – горизонтальные коробчатые холодильники, 19 – футеровка горна, 20 – кольцевая водораспределят. труба, 21 – желоба для чугуна и шлака, 22 – фундамент.

холодильниками 17 и 18, по к-рым постоянно циркулирует

нефтехим и нефтеперерабатывающей пром-сти наиб широко используются трубчатые П Они предназначены для огневого нагрева (до 300 С) испарения и перегрева (при 300–500 °С) газообразных и жидких сред, а также для проведения высокотемпературных процессов деструкции углеводородного сырья (при т ре ~900 °С) Соответственно различают нагревательные (применяемые, напр, для произ-ва масел), нагревательно-испарительные (для первичной переработки нефти) и нагревательно-испарительно-реакционные (применяемые для получения низших олефинов, бензола, толуола и др) трубчатые П

Осн элемент этих П – трубчатый змеевик, в к-ром движется нагреваемая среда (исходный материал) Змеевик изготовляют из жаропрочных труб диаметром 57–426 мм, длиной до 24 м и толщиной стенок 4–22 мм, пов-сть нагрева составляет 15–2000 м^2

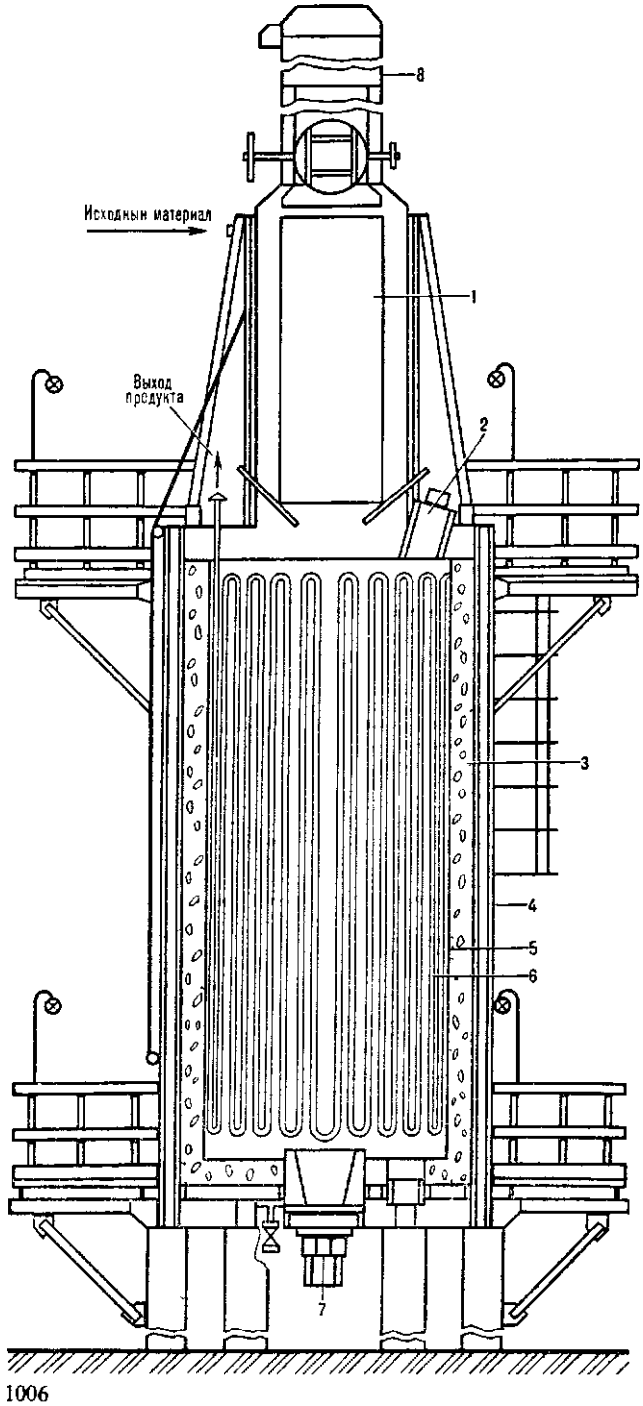
Подавляющее большинство трубчатых П имеют две камеры – конвекционную (или конвективную) и радиационную (или радиантную), и называются радиационно-конвекционными, радиантно-конвективными Обычно исходный поступает сначала в конвекц камеру, где он вследствие конвекции, а затем в змеевик радиац камеры, к-рый обогревается спец горелками Трубчатые П могут быть разной формы – коробчатые, широко- и узкокамерные, цилиндрические, кольцевые, секционные, одно- и многокамерные Змеевики в них бывают горизонтальные, вертикальные, винтовые и коллекторные Конвекц камеры размещаются относительно радиац камеры сверху, снизу, или в середине Трубчатые П различаются также положением горелок для жидкого и газообразного топлива устройств для сжигания твердого топлива (боковое, подовое, сводное и т д), отводом продуктов сгорания топлива (дымовых газов) из П, числом радиац и конвекц камер, видом огнеупорной обмуровки и теплоизо- (огнеупорный шамотный кирпич, блочный жаропрочбетон, легковесные шамотноволокнистые плиты и т д)

Важнейшими показателями работы трубчатых П кроме тепловой мощности, производительности по сырью и кпд являются теплонапряженность пов-сти нагрева, гидравлич потери напора потоков сырья в трубчатом змеевике Теплонапряженность пов-сти нагрева характеризует, насколько эффективно используются трубчатые змеевики для нагрева сырья, и определяется кол вом тепла, передаваемым через 1 м^2 пов-сти змеевика за 1 ч Гидравлич потери напора в змеевике зависят от скорости движения сырья, вязкости, длины печных труб их диаметра, чистоты внутр пов-сти, сопротивлений в местах соединения труб При деструктивной переработке нефтяного сырья жестко устанавливаются такие параметры, как т ра давление, время контакта (время пребывания сырья в змеевике) Производительность трубчатых П в случае переработки нефти при атм давлении достигает 8000 т/сут кпд 92%, допускаемая теплонапряженность для нагревательных и нагревательно-испарительно-реакционных трубчатых П составляет 17–58 и 80 кВт/м^2 соотв, тепловая мощность варьирует от 0,12 до 250 МВт Трубчатые П большой мощности обладают рядом преимуществ по сравнению с печами малой мощности относительно небольшие капиталовложения простота техн обслуживания, лучшие техн экономич показатели, компактность, низкая материалоемкость и т д

Усовершенствование конструкций трубчатых П для деструктивной переработки нефтяного сырья в нефтехим пром сти имеет целью увеличение выхода продуктов при минимальном расходе сырья и топливно-энергетических ресурсов, повышение работоспособности и долговечности материального оформления, организацию автоматич управления режимом работы Один из путей уменьшение длины и диаметра печных труб и изменение геометрии трубчатых змеевиков, что позволяет уменьшить время пребывания сырья в реакц зоне, благодаря чему возрастает селективность процессов пиролиза и выход целевых продуктов

В нефтеперерабатывающей и нефтехим пром-сти используют трубчатые П разл конструкций В качестве примера на рис 5 приведена схема радиационно-конвекционной трубчатой П нефтеперерабатывающей установки П состоит из радиац камеры 5, футерованной легковесным жаростойким бетоном, цельносварного трубчатого змеевика 6, подовой горелки 7 для жидкого или газообразного топлива Верх расположение конвекц камеры 1 и дымовой трубы 8 обеспечивает прямоточное удаление продуктов сгорания топлива с минимальными гидравлич потерями напора в змеевике

Рис 5 Радиационно-конвекционная трубчатая печь 1 конвекц камера 2 люк-газ 3 футеровка 4 корпус 5 – радиац камера 6 трубчатый змеевик 7 горелка 8 дымовая труба



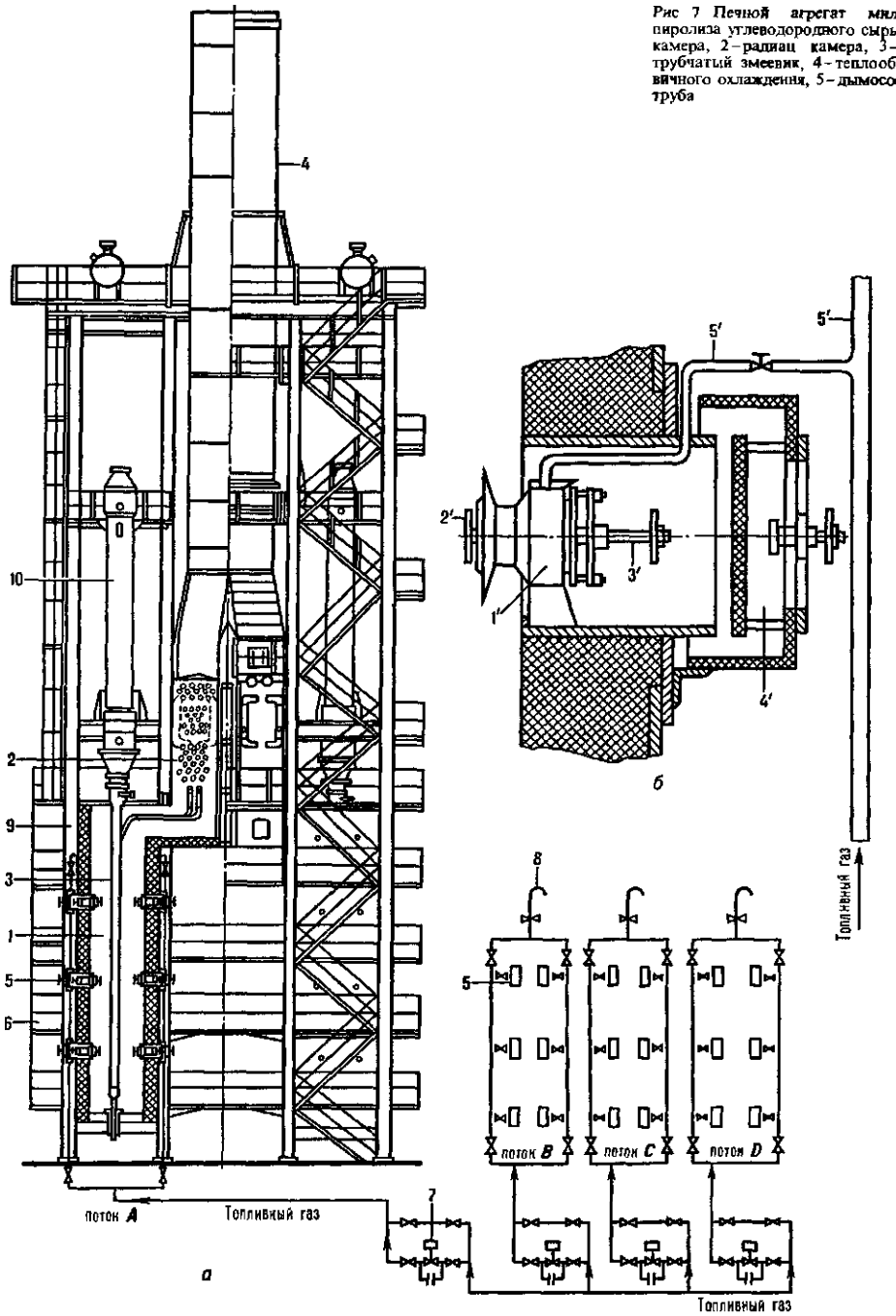


Рис 6 Узкокамерная трубчатая печь (*а*) с акустич газовыми горелками 1 – радиац камера, 2 – конвекц камера, 3 – пирозмеевик, 4 – дымовая труба, 5 – акустич газовые горелки, 6 – площадка для обслуживания горелок, 7 – регулирующие клапаны, 8 – продувочная арматура, 9 – газовый стояк, 10 – закалочно-испарит аппарат (ЗИА) Схема акустич газовой горелки (*б*) 1' корпус горелки, 2 – отражат диск, 3' – шток, 4' – регулятор эжекции воздуха и шумоглушитель, 5' – топливный газопровод

Узкокамерная нагревательно-реакц. трубчатая П. для произ-ва этилена из нефтяного сырья (рис. 6) состоит из двух самостоят. отсеков – радиационной (*1*) и конвекционной (2) камер, объединенных одной дымовой трубой 4. Топливная система оснащена настенными акустич. газовыми горелками 5, обогревающими стенки топки и равномерно излучающими тепло на пирозмеевики 3. Кол-во топливного газа (и, следовательно, *т-ра пиролиза*) регулируется спец. клапанами 7, что позволяет экономно расходовать топливо, сократить вредные выбросы в атмосферу, упростить техн. обслуживание, увеличить долговечность материальной части. Исходный материал поступает в конвекц. камеру, где нагревается до 500–550 °С, затем – в радиац. камеру, где происходит пиролиз при 800–850 °С, и выходит из П. в закалочно-испарит. аппарат (ЗИА) 10, служащий для охлаждения газов пиролиза и выработки водяного пара.

Рис 7 Печной агрегат миллисекундного пиролиза углеводородного сырья 1 – конвекц камера, 2 – радиац камера, 3 – реакционный трубчатый змеевик, 4 – теплообменники первичного охлаждения, 5 – дымосос, 6 – дымовая труба

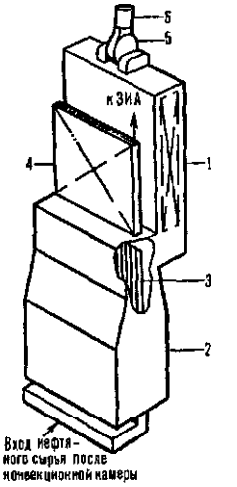


Схема печного агрегата установки миллисекундного пиролиза углеводородного сырья для произ-ва низших олефинов приведена на рис. 7. Время контакта в зоне р-ции составляет 0,05–0,1 с, что позволяет вести процесс при 900–930 °С. Это обеспечивает достаточную селективность и высокий выход целевых продуктов. Исходное сырье поступает в конвекц. камеру 1 для подогрева, а затем – в радиац. камеру 2 через два автономных коллектора, расположенных в поду топки (на рис. не показаны). Эти коллекторы соединены с трубчатым змеевиком 3, представляющим собой ряд прямых вертикальных трубок, в к-рых происходит пиролиз. На выходе из агрегата оба потока объединяются и поступают в ЗИА. Обогрев в П. осуществляется подовыми горелками, пламя к-рых направлено на стены топки, излучающие равномерный тепловой поток на реакц. трубки.

Для хим. и физ.-хим. исследований и анализа, а также в препаративных целях широко используют лабораторные П. Большинство из них представляют собой электрические П. сопротивления. Они снабжены регулирующими устройствами, позволяющими выдерживать образцы при разл. режимах изменения т-ры, и контрольно-измерит. приборами для наблюдения за ходом процессов.

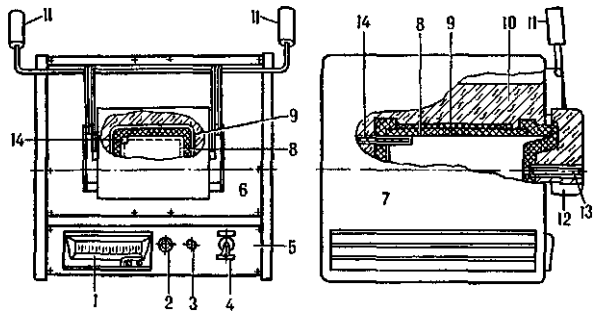


Рис 8 Электропечь с прямоугольным муфелем 1 регулирующий милливольтметр, 2 – сигнальная лампа, 3 – предохранитель, 4 – выключатель, 5 – блок управления; 6 – камера нагрева, 7 – корпус; 8 – керамич муфель, 9 – нагреват элемент; 10 – теплоизоляция, 11 – противовес, 12 – дверца, 13 – отверстие для контрольной термопары, 14 – отверстие для регулирующего термометра.

Лабораторные П. разнообразны по своим конструкциям; имеются, напр., П. с вращающимся барабаном, с кипящим слоем (КС; источником тепла в них м. б. топливо), П. с муфелем (т. е. с замкнутой камерой из шамота, керамики или др. огнеупорного материала, в к-рую помещают нагреваемое в-во). В зависимости от формы муфеля различают тигельные, трубчатые и шахтные П. Т-ра в муфельной П. обычно составляет 1000–1200 °С, но может достигать и 1450 °С.

В качестве примера на рис. 8 приведена схема муфельной электропечи сопротивления для нагрева до 1100 °С. Ее прямоугольный корпус 7 выполнен из тонколистовой стали, в верх. части находится камера нагрева 6, в ниж. части – блок управления 5. В центре камеры нагрева размещен керамич. муфель 8, на к-рый намотан нагреват. элемент 9. Внутр. пов-сть муфеля образует рабочее пространство электропечи. Через отверстие 14 в задней части муфеля в рабочее пространство вводят регулирующую термопару. Пространство между муфелем и корпусом камеры нагрева заполнено теплоизоляцией 10. Загрузка электропечи производится через проем, закрываемый дверцей 12 с отверстием 13 для ввода контрольной термопары. Блок управления 5 электропечи служит для автоматич. поддержания заданной т-ры.

Лит. Исламов М. Ш., Печи химической промышленности, 2 изд., Л., 1975, его же. Проектирование и эксплуатация промышленных печей, Л., 1986, Бенгус Н. Р., Шарихин В. В., Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, М., 1987. *М. Ш. Исламов, Н. Р. Бенгус.*

ПИГМЕ́НТЫ (от лат. pigmentum – краска), высокодисперсные порошкообразные красящие в-ва, практически нерастворимые (в отличие от красителей) в воде, орг. р-рителях, пленкообразователях и др. окрашиваемых средах. Подразделяют на орг. и неорг., ахроматич., к к-рым относятся черные, белые (только неорг. П.) и нейтрально-серые, и хроматич. (П. всех др. цветов).

Применяют П. в основном для изготовления лакокрасочных материалов (напр., эмалей, красок, в т. ч. нолиграфич. и художественных), а также для крашения в массе пластмасс, резин, РТИ, синтетич. волокон, пленок, бумаги, искусств. кожи, строит. материалов, силикатных глазурей (только неорг. П.), косметич. препаратов и др. (см., напр., *Крашение пластических масс, Крашение резино-технических изделий, Крашение бумаги, Крашение кожи*).

П. полидисперсны; гранулометрич. (дисперсионный) состав их оказывает большое влияние на оптич. и технико-экономич. характеристики. Определяющее значение имеет размер первичных частиц – кристаллов П., возникающих и растущих в ходе его синтеза, – и образующихся из них прочных агрегатов и агломератов. Для каждого П. существует свой оптически оптимальный размер частиц (лежит в пределах 0,2–1,0 мкм), при к-ром основные оптич. св-ва – рассеяние, поглощение и отражение света (избирательное для хроматич. П.) – максимальны; поэтому расход такого П. для окраски минимален. Практически размер агрегатов П. составляет 0,2–40 мкм. Усредненным показателем дисперсности П. служит уд. пов-сть ($S_{уд}$), к-рая лежит в пределах 0,1–70 $м^2/г$.

Свойства пов-сти частиц П. (свободная энергия, кол-во и сила активных центров кислотного и основного характера, изоэлектрич. точка, кол-во дефектов кристаллич. решетки – вакансий, дислокаций) определяют размеры и прочность агрегатов, адсорбционное взаимод. с окрашиваемой средой (величину и св-ва адсорбционно-сольватных межфазных слоев). Поверхностные св-ва П. регулируют технологией произ-ва, дополнит. обработкой и модифицированием пов-сти с помощью ПАВ.

Введение П. в окрашиваемые материалы (*пигментирование*) сочетают с дезагрегацией, т. е. с разрушением больших рыхлых агломераторов и прочных агрегатов П. на более мелкие частицы, в пределе до первичных, и равномерным распределением их в объеме с образованием устойчивой микрогетерогенной системы. Этот процесс *диспергирования* успешно осуществляется только в условиях: 1) полного смачивания пов-сти П. компонентами окрашиваемой среды; 2) наличия адсорбционного взаимод. с окружающей средой, содержащей ПАВ-диспергаторы, в присут. к-рых облегчаются и углубляются мех. разрушения агрегатов под действием сдвиговых усилий в смешивающих и перетирающих машинах; 3) формирования межфазных адсорбционно-сольватных слоев достаточной толщины для стабилизации дисперсий П. от повторного сближения частиц, коагуляции и флокуляции.

Диспергирование проводят в р-рах или расплавах олигомеров или полимеров при определенных реологич. характеристиках окрашиваемых смесей, используя соответствующие машины, смесители и диспергаторы.

Для сохранения дисперсности П. от необратимой коагуляции и фазового срастания частиц при сушке используют водные пасты П. после их промывки и фильтрации для изготовления водоразбавляемых красок, окраски бумажной массы, строит. и др. материалов. Для пигментирования безводных материалов с помощью ПАВ отделяют воду и, смешивая и диспергируя, переводят П. в орг. среду (чаще всего в полимеры, а также в нелетучие р-рители, пластификаторы, олигомеры), получая т. наз. фляшинг-пасты, применяемые для диспергирования в пигментируемых материалах.

В целях улучшения пигментных, технол. и экологич. св-в, устранения слеживания и пыления, облегчения диспергирования П. переводят в т. наз. выпускные формы: легкодиспергируемые порошки, пасты (концентраты в связующих-носителях – чаще в олигомерах и полимерах), твердые частицы (стружки-чипсы), микрокапсулы, гранулы и таблетки. Выпускные формы не универсальны и применимы только для соответствующих их специфике материалов.

Неорг. П. помимо цвета придают пигментированным материалам непрозрачность и защищают полимеры от фотодеструкции. Твердые частицы неорг. П., особенно игольчатой и чешуйчатой форм, структурируют и армируют лакокрасочные покрытия, увеличивая их прочность, твердость, водо- и атмосферостойкость. Многие неорг. П. химически защищают металлы от коррозии (их используют для изготовления грунтовок).

Орг. П. имеют лишь декоративное значение. От неорг. П. они отличаются более широкой цветовой гаммой, более высокой чистотой и яркостью тона, очень высокой красящей способностью, но меньшей устойчивостью к воздействию орг. р-рителей, меньшей миграционно-, свето- и атмосферостойкостью.

Для оценки качества П. используют ряд техн.-экономич. характеристик. *Укрывистость* (кроющая способность) – св-во делать невидимым цвет окрашиваемых подложек; оценивает расход П. ($г/м^2$), к-рый уменьшается с увеличением разности показателей преломления П. ($n_D > 1,55$) и окружающей среды (для орг. в-в n_D 1,48–1,55). В-ва,

Табл. 1 - НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

Цвет	Декоративно-защитные	Противокоррозионные	Целевого назначения*
Белые	Диоксид титана TiO_2 (рутил, анатаз) Цинковые белила (оксид цинка) ZnO Литопон $ZnS \cdot BaSO_4$	Свинцовые белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ Фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	Типографские белила $Al(OH)_3$: Al_2O_3 Светящийся сульфид цинка ZnS Алюминат цинка (светотехн.) $ZnAl_2O_4$ Титанаты Mg, Al, Zn (Т) Борат бария $BaB_2O_4 \cdot nH_2O$ (Б)
Черные	Техн. углерод (сажи, черни) C Смешанный оксид железа (II, III) Fe_3O_4	–	Титанаты Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} (Т, Х)
Серые	Алюминиевая пудра Al	Цинковая пыль Zn Свинцовый порошок Pb + PbO Железная слюдка Fe_2O_3	–
Желтые	Свинцовый крон лимонный $2PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ Свинцовый крон желтый $13PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ Цинковый крон малярный $3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ Желтый железооксидный FeO(OH) Природная и синтетич. охра $FeO(OH) + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Стронциевый крон $SrCrO_4$ Цианамид свинца $PbCN_2$ Цинковый крон грунтовочный $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$ Силикохромат свинца $3PbO \cdot PbCrO_4$ + + $PbO \cdot SiO_2$ Бариево-калиевый крон $BaK_2(CrO_4)_2$	Титанаты Ni^{2+}, Fe^{2+} (Т, Х) Кадмопон $(CdS)_3 \cdot BaSO_4$ (Т, Х) Сульфид кадмия CdS (Т, Х)
Красные	Железооксидные природные (сурик, мумия) и синтетические Fe_2O_3 Свинцово-молибдатный крон $7PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot PbMoO_4$	Свинцовые сурик Pb_3O_4 Феррит цинка $ZnFe_2O_4$ Феррит кальция $CaFe_2O_4$	Оксид меди (I) CuO (Б) Сульфид-селенид кадмия $CdS \cdot$ (Х)
Оранжевые	–	Свинцовый крон $PbCrO_4 \cdot PbO$	–
Синие	Железная лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot K_4Fe(CN)_6 \cdot nH_2O$ Ультрамарин $2[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2] \cdot Na_2S_4$	–	Алюминат кобальта $CoO \cdot Al_2O_3$ (Т, Х)
Зеленые	Оксид хрома Cr_2O_3 Изумрудная зелень $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ Зелени смешанные (желтые + синие)	Фосфат хрома $CrPO_4 \cdot nH_2O$	Титанат хрома $CrTiO_3$ (Т, Х) Хромит кобальта $CoO \cdot Cr_2O_3$ (Т, Х) Оксиды смешанные $CoO \cdot nZnO$ (Т, Х)

* Принятые обозначения пигментов. Т – термостойкие; Х – для художеств. красок; Б – бактерицидные.

у к-рых $n_D \leqslant 1{,}55$, служат наполнителями, или т. наз. функциональными П. (увеличивают массу, твердость, газонепроницаемость, снижают расход дефицитных и дорогих П.). Неукрывистые (прозрачные), т. наз. лессирующие, П. применяют ограниченно, напр. ультрамарин (для подсинивания белых материалов), типографские белила и нек-рые П. для художеств. красок и эмалей со спец. оптич. эффектами. Органические П. в большинстве случаев лессирующие. Красящая способность (интенсивность) – способность цветных П. влиять на цвет полученной пигментной смеси или композиции; чем выше красящая способность, тем меньшее кол-во П. требуется для доведения смеси до стандартного оттенка; оценивается (как и разбеливающая способность белых неорганических П.) относит. величиной (%), получаемой путем сравнения кол-в испытуемого и эталонного П.

Маслоемкость – кол-во масла (г), необходимое для смачивания и превращения 100 г порошка П. в нетекучую пасту. П. характеризуют также по цвету, его оттенку, яркости и чистоте тона, светостойкости, устойчивости к хим. реагентам и орг. р-рителям, фотохим. активности, термо- и миграционной устойчивости, диспергируемости и др. Все эти св-ва при одинаковом хим. составе зависят от кристаллич. структуры, формы и размера частиц П.

В случае полиморфных в-в не все кристаллич. структуры их м. б. пигментами. Так, TiO_2 структур рутила и анатаза – хорошие неорганические П. (структуры брукита – плохие); железооксидные и другие неорганические П. игольчатой и пластинчатой форм отличаются от зеристых цветом и высокими защитными св-вами.

Неорганические П. По происхождению различают природные и синтетические неорганические П., по назначению – декоративные, декоративно-защитные, противокоррозионные и целевого назначения, к к-рым относят полиграфические, художественные, сигнальные (светящиеся), светотехнические, термоиндикаторные, бактерицидные, термостойкие и др. Хим. состав и назначение П., имеющих наиб. практич. значение, приведены в табл. 1; из них ок. 70% от общего объема произ-ва приходится на белые П., св-ва к-рых приведены в табл. 2.

Природные неорганические П. (напр., *железный сурик, мумия, охры, умбра*) получают из минералов. В произ-ве синтетич. неорганических П. используют след. способы: хим. осаждение из водных р-ров и суспензий (напр., *литопон, кроны, железная лазурь*); прокаливание смесей твердых в-в [напр., *ультрамарин* – из каолина и серы, Cr_2O_3 – из хромпика, TiO_2 из гидратир. диоксида титана $TiO(OH)_2$]; р-циями в паровой или газовой фазе с послед. конденсацией продуктов р-ций (ZnO – из Zn, TiO_2 – из $TiCl_4$, техн. углерод – из прир. газа).

Для придания пигментных св-в продукты синтеза и природные П. подвергают разл. обработкам (напр., промывке, фильтрации, водному размолу, сушке, измельчению, микронизации, модифицированию и др.). Модифицированные неорганические П. кроме осн. красящего в-ва содержат разнообразные добавки ПАВ и неорг. в-в (напр., зародышей, модификаторов и стабилизаторов кристаллич. структуры).

Табл. 2 - СВОЙСТВА БЕЛЫХ ПИГМЕНТОВ

Пигмент	n_D	Плотн., г/см³	Оптим. размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м²/г	Укрывистость, г/м²	Маслоемкость, г/100 г	ПДК, мг/м³
Диоксид титана							
рутил	2,72	4,20	0,18	7–20	25–40	17–20	10
анатаз	2,55	3,85	0,20	9–15	30–45	20–25	10
Цинковые белила	2,05	5,50	0,47	6–10	100–140	12–18	0,5
Литопон	1,84	4,30	0,29	1,5–3,0	110–140	13–15	0,5
Свинцовые белила	2,09	6,65	0,49	1,25	140–200	9–12	0,01

Так, разные марки пигментного TiO_2 содержат до 4,5% SiO_2, 7,5% Al_2O_3, 3% ZnO, снижающих фотоактивность, коагуляцию и флокуляцию, а также орг. модификаторы. В т. наз. оболочковых, или керновых (от нем. Kern – ядро), неорганических П. пигментные в-ва образуют внеш. оболочку частиц (10–30% общей массы), полученную осаждением на наполнитель (ядро), напр. на тальк, каолин, белую сажу, аэросил; пример оболочкового П.– силикохромат Pb.

Модифицированием сначала неорг. в-вами, а затем ПАВ и микронизацией получают легкодиспергируемые *П.*; смешением их с малыми кол-вами пластификаторов, олигомеров или полимеров готовят т. наз. выпускные формы. Максимальное практич. использование оптич. св-в белых П. достигнуто созданием микрокапсулированных в орг. полимерной оболочке (размер 0,4–0,6 мкм) частиц TiO_2 (0,2–0,3 мкм) совместно с пузырьком воздуха. В этом случае увеличивается разность n_D на границе с воздухом, что стабильно повышает укрывистость П. и снижает их расход на 30% в водоразбавляемых красках.

Мировое произ-во неорганических П. (без техн. углерода) составило 4,3–4,5 млн. т (1985); из них 2,3–2,6 млн. т TiO_2, 0,57 млн. т синтетических железооксидных П.

Токсичные неорганические П., содержащие Pb, Cr, Cd, заменяют экологически безвредными ферритами, титанатами, алюминатами.

Лит.: Ермилов П. И., Диспергирование пигментов, М., 1971; Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, 4 изд., Л., 1974; Калинская Т. В., Доброневская С. Г., Аврутина Э. А., Окрашивание полимерных материалов, Л., 1985, Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А., Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы, Л., 1987; Индейкин Е. А., Ермилов П. И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1988, т. 33, № 1, с. 72–79. *П. И. Ермилов*

Органические П. Наиб. практич. значение имеют азопигменты и азолаки, трифенилметановые, фталоцианиновые и полициклические П.

Технол. схема произ-ва органических П. включает стадии синтеза, фильтрования, промывки, сушки, размола; в нек-рых случаях после синтеза осуществляют спец. обработку (финиш-процесс) для придания продуктам необходимой красящей способности и комплекса физ.-хим. св-в, улучшающих условия их применения. Финиш-процесс проводят: мех. измельчением пигментов в присут. солей ($CaCl_2$, NaCl, Na_2SO_4) и орг. р-рителей или без них с послед. обработкой ПАВ или резинатом Ca; пересаждением из р-ров в конц. серной, полифосфорной или др. к-т; нагреванием в орг. р-рителях.

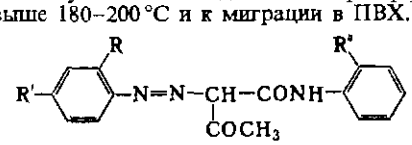
Выпускают органические П. (как и неорганические) в виде порошков и спец. выпускных форм (т. наз. препарированных). Необходимое качество первых достигается подбором оптим. условий синтеза, модифицирующих добавок (содержание до 5%), условий фильтрования, сушки, размола. Выпускные формы содержат 30–50% препарирующего агента, выбор к-рого определяется областью применения; выпускают их в твердом виде и в виде паст (получают методом «фляшинга»). Препарирующими агентами служат, напр., нитроцеллюлоза (для нитроэмалей и красок для глубокой печати), канифоль и ее производные (для печатных красок и эмалей), сополимер винилхлорида с винилацетатом (для крашения ПВХ в массе и печати на нем, для полиэтилена).

Пигментные водные пасты (получают диспергированием водных паст П. с разл. ПАВ) содержат 15–45% П., 40–50% воды и спец. добавки (напр., антифриз, противомикробные). Безводные пигментные фляшинг-пасты в пластификаторе, напр. диоктил- или дибутилфталате, содержат ~40% органического П.

Существуют также выпускные формы органических П., в состав к-рых входит наполнитель ($CaCO_3$) или неорганический П., напр. TiO_2; получают мех. смешением сухих компонентов или азосочетанием в дисперсии неорг. пигмента.

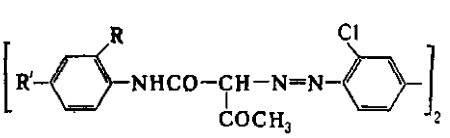
Для крашения пластмасс используют концентраты и суперконцентраты П.

Азопигменты – самая многочисл. группа органических П. (50–60% от общего произ-ва). Цвет от зеленовато-желтого до фиолетового; обладают высокой красящей способностью и яркостью (см. также *Азокрасители*). В пром-сти получают двумя способами: 1. *Азосочетанием* в водной или водно-орг. среде с использованием р-рителей, смешивающихся с водой, в присут. ПАВ при 20–60 °С и pH 4–10. Азосоставляющие (ариламиды ацетоуксусной и 3-гидрокси-2-нафтойной к-т, пиразолоны и 2-нафтол) применяют в виде щелочного р-ра или свежеосажденной тонкодисперсной суспензии. Диазосоставляющими для моноазопигментов служат замещенные анилина, содержащие, напр., атом Cl, группу NO_2, CH_3, OCH_3 или $SO_2N(C_2H_5)_2$, для дисазопигментов – замещенные бензидина, содержащие атом Cl, группу CH_3 или OCH_3. Крупнотоннажные азопигменты получают по непрерывной технологии. Наиб. важны из них *П.*: желтый светопрочный (ф-ла I, *а*), светопрочный 23 (I, *б*), желтые прозрачные (II), оранжевый (III), алый (IV), ярко-красные (V, *а*, *б*). Они характеризуются хорошей свето- и атмосферостойкостью, но недостаточно устойчивы к действию орг. р-рителей, нестойки выше 180–200 °С и к миграции в ПВХ.

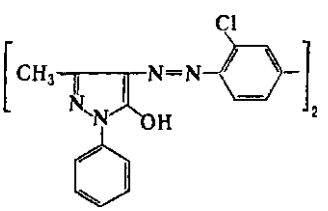


I

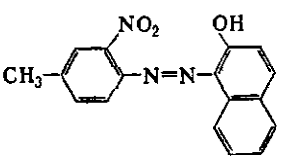
а: R=NO_2, R′=CH_3, R″=H
б: R=NO_2, R′=R″=Cl



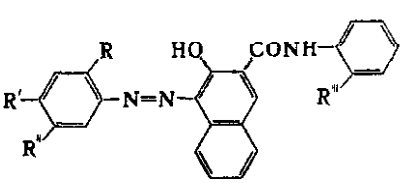
II; R=R′=H или CH_3; R′=H, R=Cl



III



IV

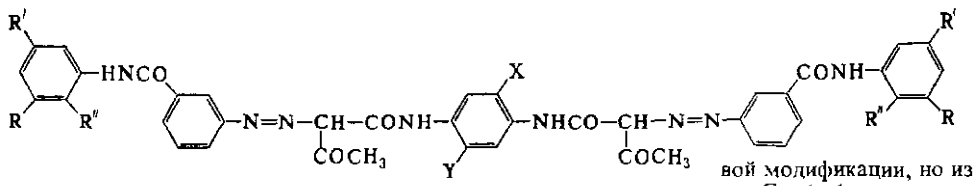


V

а: R=R′=R″=Cl, R‴=CH_3
б: R=R‴=Cl, R′=H, R″=OCH_3

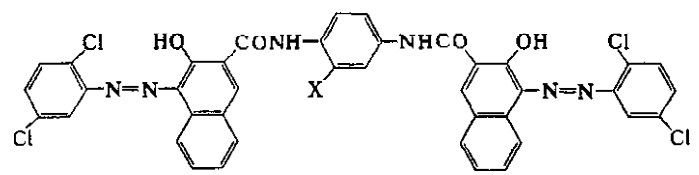
Большей устойчивостью к действию р-рителей и миграции, чем перечисленные выше органические П., обладают азопигменты на основе ариламидов ацетоуксусной и 3-гидрокси-2-нафтойной к-т, содержащие неск. карбоксамидных групп, напр. синтезируемые из 3-нитро-4-аминоанизола и 4-карбамоил- или 3,5-дикарбамоиланилидов ацетоуксусной к-ты (соотв. желтый и оранжевый П. для крашения резин и ПВХ). Высокопрочны азопигменты, содержащие карбоксамидные группы в 5- или 6-членном гетероцикле, входящем в состав диазо- или азосоставляющей. Так, желтые, оранжевые и красные азопигменты получают из ариламидов ацетоуксусной и 3-гидрокси-2-нафтойной к-т, содержащих остаток 5-аминобензимидазолона.

2. Ацилированием ароматич. диаминов (прим. 1,4-фенилендиамина и его хлорзамещенных) азокрасителями, содержащими хлорформильные группы, в среде орг. р-рителей синтезируют т. наз. конденсационные дисазопигменты, напр. желтые (VI) и красные (VII). Они обладают высокой мол. массой (800 и выше), благодаря чему устойчивы к миграции, действию орг. р-рителей, свето-, атмосферо-, термостойки.



VI

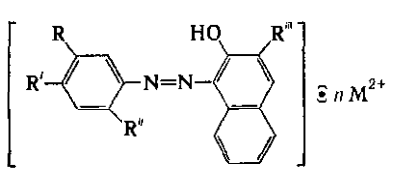
а: R=Cl, R′=H, R″=CH_3, X=CH_3, Y=Cl
б: R=H, R′=Cl, R″=CH_3, X=Y=Cl
в: R=H, R′=Cl, R″=CH_3, X=Y=CH_3



VII; X=H или Cl

Азолаки – соли (Ba, Ca, Sr или Mn) моноазокрасителей, содержащих сульфо- или карбоксильные группы. Получают обработкой солями металлов водных р-ров Na- или NH_4-солей соответствующих красителей. Обладают высокой красящей способностью, хорошей устойчивостью к действию орг. р-рителей, недостаточно свето- и термостойки (кроме Mn-солей), неустойчивы в щелочах и к-тах.

Практически важны: рубиновый (Ca-соль моноазокрасителя из 2-амино-5-метилсульфокислоты и 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты), красные (Ca-, Sr- и Mn-соли моноазокрасителя из 2-амино-4-хлор-5-метилсульфокислоты и 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты) и красный (Ba-соль моноазокрасителя из 2-амино-5-хлор-4-метилсульфокислоты и 2-нафтола) – ф-ла VIII, *а*, *б*, *в* соотв.:



VIII

а: R=H, R′=CH_3, R″=SO_3^-, R‴=COO^-, *n*=1
б: R=Cl, R′=CH_3, R″=SO_3^-, R‴=COO^-, *n*=1
в: R=CH_3, R′=Cl, R″=SO_3^-, R‴=H, *n*=½

Трифенилметановые П. – нерастворимые соли основных трифенилметановых красителей, из к-рых наиб. значение имеют синие, фиолетовые и зеленые *лаки основные* и П. синий трифенилметановый (см. также *Арилметановые красители*).

Фталоцианиновые П. отличаются высокой красящей способностью, устойчивостью к действию орг. р-рителей и миграции в ПВХ, свето- и термостойкостью. Наиб. практически важны голубые фталоцианиновые П. (неустойчивая и устойчивая α-модификации и β-модификация фталоцианина Cu, соответствующие α-модификации фталоцианина, не содержащего металл, т. наз. безметалльного) и зеленый (перхлорфталоцианин Cu). Получают разл. способами обработки фталоцианина Cu (о его синтезе см. *Фталоцианиновые красители*): голубые П. в виде α-неустойчивой модификации – переосаждением из 8–10-кратного кол-ва конц. H_2SO_4 или мех. размолом с ней (2–3-кратное кол-во), в виде β-модификации – в осн. пластичным размолом в орг. среде в присут. минер. солей; голубой П. в виде α-устойчивой модификации получают аналогично α-неустойчивой модификации, но из частично хлорир. фталоцианина Cu (~1 атом хлора на молекулу). Зеленый П. получают всеми указанными выше способами синтеза для голубых пигментов.

Фталоцианиновым П. свойственно явление флокуляции – недостаточная агрегативная устойчивость в полиграфич. красках для глубокой печати и эмалях, особенно в смеси с неорганическими П.; проявляется в снижении красящей способности и блеска, в расслаивании эмалей и красок при хранении. Нефлокулирующие П. (устойчивой α- и β-модификаций) получают введением в процессе получения пигментных форм спец. добавок, напр. фталоцианина Cu, содержащего группы SO_3H, и их нерастворимых в воде Ba- или Ca-солей, солей с алифатич. аминами, фталоцианинов Co, Mn, Ti, Sn, Al, Mg.

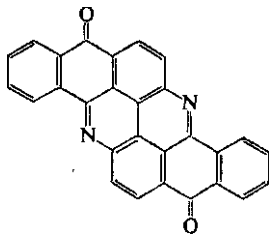
Полициклические П. имеют цвета от желтого до фиолетового. Обладают высокой термо-, свето- и атмосферостойкостью, устойчивостью к действию орг. р-рителей и к миграции.

Технол. процесс получения этих П. включает синтез П. и финиш-процесс. Ниже приведены осн. типы этих пигментов.

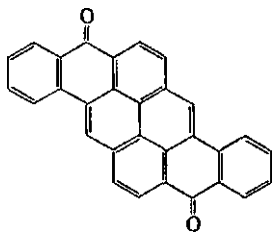
П., получаемые на основе *полициклических кубовых красителей*, включают след. наиб. важные представители: индантроновый синий (см. также *Индантрон*) и ярко-оранжевый на основе дибромантантрона; желтый на основе флавантрона (IX), оранжевый на основе хлорзамещенного пирантрона, красные на основе бром-, хлор-, а также бромзамещенных пирантронов (X); красный 4,4′-диамино-1,1′-диантрахинонил; перинoновые П. – *транс-* и *цис*-изомеры продукта взаимод. нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой к-ты с *о*-фенилендиамином (см. *Перинoновые красители*), причем *цис*-изомер (цвета бордо) менее устойчив к миграции и действию орг. р-рителей, чем оранжевый *транс*-изомер.

Периленовые П. – диимиды перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой к-ты (XI); получают взаимод. диангидрида к-ты с водным аммиаком (красно-фиолетовый пигмент) или алифатич. (реже ароматич.) аминами, напр. с метиламином синтезируют П. цвета бордо.

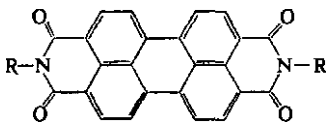
Хинакридоновые П. – линейный *транс*-хинакридон (XII) и его галоген- и метилзамещенные; обладают очень высокой светостойкостью, высокой красящей способностью, миграционно- и термоустойчивы. Осн. методы синтеза: ди-



IX

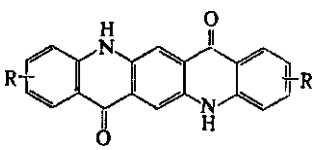


X



XI; R=H или CH_3

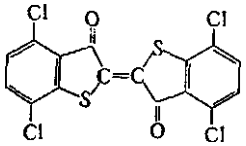
эфир янтарной к-ты нагревают с алкоголятом Na в высококипящем орг. р-рителе (напр., в даутерме), образовавшийся диалкилсукцинилсукцинат конденсируют с первичным ароматич. амином, получая диэфир 2,5-диариламино-3,6-дигидротерефталевой к-ты, к-рый подвергают циклизации и окислению (напр., Na-солью *м*-нитробензолсульфокислоты) в этиленгликоле; 2,5-дигалогентерефталевую к-ту или ее диэфир конденсируют с анилином, полученную 2,5-дифениламинотерефталевую к-ту циклизуют в присут. $AlCl_3$, $TiCl_4$ либо P_2O_5 в орг. р-рителе или полифосфорной к-те; 2,5-дифениламинотерефталевую к-ту циклизуют в конц. H_2SO_4, образующееся дисульфопроизводное хинакридона превращают в дикалиевую соль и подвергают гидролизу в 5–10%-ной серной или фосфорной к-те.



XII; R=H, Cl или CH_3

В зависимости от метода получения выпускных форм линейный *транс*-хинакридон может иметь разл. модификации, из к-рых практически важны γ- и β-модификации (розовая и фиолетовая соотв.).

Диоксазиновые П.– производные трифендиоксазина. В пром-сти синтезируют только фиолетовый диоксазиновый П. из тетрахлор-*п*-бензохинона и 3-амино-N-этилкарбазола, по красящей способности в 6–10 раз превосходящий другие П. (см. *Оксазиновые красители*).



XIII

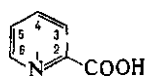
Среди тиоиндигоидных П. наиб. важен 4,4′,7,7′-тетрахлортиоиндиго (XIII) красно-фиолетового цвета. См. также *Тиоиндигоидные красители*.

Прочие П. Кроме перечисленных выше практич. значение имеют органические П. других хим. групп: желтые и красные азометиновые и их металлич. (Ni, Cu) комплексы (см. также *Азометиновые красители*), желтые, оранжевые и красные производные 4,5,6,7-тетрахлоризоиндолинона, П. глубоко-черный (*анилиновый черный*), П. зеленый – Fe-комплекс 1-нитрозо-2-нафтола.

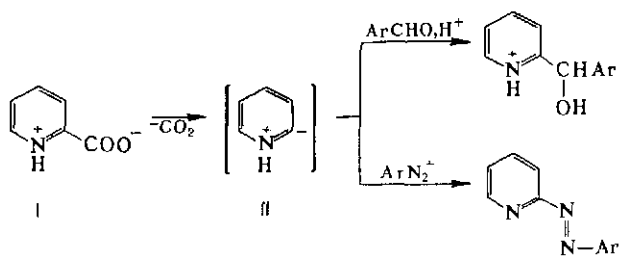
Лит.: Ленуар И., в кн.: Химия синтетических красителей, под ред. К. Венкатарамана, пер. с англ., т. 5, Л., 1977, с. 274–427; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984; Выпускные формы органических пигментов. Обзорная информация НИИТЭХИМ, М., 1984; Merkle K., Schäfer H., Pigment handbook, ed. by T. Patton, v. 3, N.Y.–[a.o.], 1973, p. 157–67; Herbst W., Hunger K., Industrielle organische Pigmente, Weinheim – N.Y., 1987.

Г. М. Макаровская.

ПИКОЛИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ (пиридин-2-карбоновая к-та), мол. м. 123,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 136–137 °С; μ $14{,}74 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (диоксан); $\Delta H^0_{обр}$ −10,21 Дж/моль; S^0_{298} 36,42 Дж/(моль·К). Хорошо раств. в воде и этаноле (5,44 г в 100 мл, 25 °С), уксусной к-те; не раств. в диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе; pK_a при 22 °С 1,01 (присоединение протона) и 5,32 (отщепление протона). Образует соли с к-тами и основаниями; с солями Cu(II) и Fe(II) (в отличие от пиридин-3- и пиридин-4-карбоновых к-т) дает окраш. комплексы, что используется в аналит. практике.

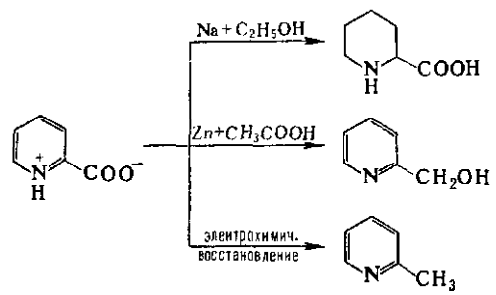


В водных р-рах П. к. существует гл. обр. в форме цвиттериона (ф-ла I); при нагр. до 180 °С легко декарбоксилируется с образованием илида пиридиния (II), к-рый обычно улавливают по р-циям с альдегидами или солями диазония:



При взаимод. с алкилгалогенидами в щелочной среде превращ. в N-алкилпроизводные. По карбоксильной группе дает сложные эфиры, амиды, гидразиды и др. производные, напр. метиловый эфир с т. кип. 112 °С/13 мм рт. ст., амид с т. пл. 107 °С.

П. к. легко вступает в р-ции нуклеоф. замещения. Длит. нагревание при 100 °С с $SOCl_2$ приводит к образованию 4-хлорпиколиновой к-ты, при более высокой т-ре – к 4,6- и 4,5,6-хлорзамещенным. Восстановление П. к. приводит к разл. пиридиновым и пиперидиновым производным, напр.:

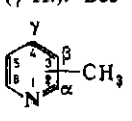


Осн. методы синтеза П. к.– окисление 2-пиколина и др. 2-замещенных пиридинов под действием $KMnO_4$, SeO_2, $NaClO_3$, H_2SO_4 в присут. Se или электрохимически, а также окислит. аммонолиз 2-пиколина с послед. гидролизом образовавшегося нитрила.

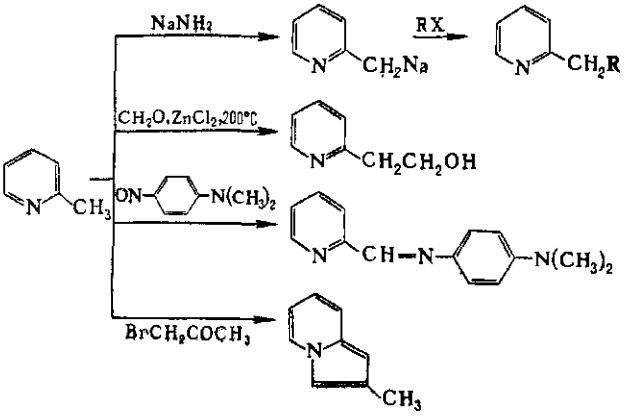
Нек-рые производные П. к., в частности 6-метилпиколиновая к-та,– промежут. продукты в синтезе лек. ср-в, напр. димеколина. Ag-Соль П. к.– мягкий окислитель спиртов до альдегидов или кетонов, гидрохинонов до хинонов.

Лит. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 437–52; Джоуль Дж., Смит Г., Основы химии гетероциклических соединений, пер. с англ., М., 1975, с. 80; Физер М., Физер Л., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 6, М., 1975, с. 209. *Л. Н. Яхонтов*

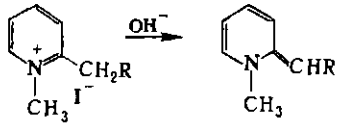
ПИКОЛИ́НЫ (монометилпиридины), мол. м. 93,13. Известны 2-метил- (α-П.), 3-метил- (β-П.) и 4-метилпиридины (γ-П.). Все они – бесцв. жидкости (см. табл.) с пиридиноподобным запахом; хорошо раств. в воде и орг. р-рителях. С водой образуют азеотропные смеси, содержащие, напр., 52% по массе α-П. (т. кип. 93,5 °С), 39% по массе β-П. (т. кип. 96,2 °С).



П. по хим. св-вам подобны *пиридину*: с сильными к-тами и алкилгалогенидами образуют соли, надуксусной к-той легко окисляются в N-оксиды, восстанавливаются водородом (кат. – Pt) или Na в спиртах в производные пиперидина. Под действием $KMnO_4$, HNO_3 и O_2 воздуха в присут. V_2O_5 α-, β- и γ-П. окисляются соотв. до пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой к-т; окислит. аммонолиз П. приводит к нитрилам этих к-т, окисление в присут. SeO_2 – к соответствующим альдегидам. В отличие от β-П. α- и γ-П. могут подвергаться дейтерообмену по атомам водорода группы CH_3, при действии $NaNH_2$ и C_6H_5Li образовывать металлоорг. производные, взаимод. к-рых с алкилгалогенидами приводит к гомологам пиридина, конденсироваться с альдегидами, кетонами, нитрозопроизводными и др. соед., напр.:



Еще легче в аналогичные р-ции вступают N-оксиды и четвертичные соли α- и γ-П.; в последнем случае при подщелачивании образуются алкилидендигидропиридины (ангидрооснования):



В пром-сти П. выделяют из кам.-уг. смолы или горючих сланцев в смеси с др. пиридиновыми основаниями с послед. ректификацией смеси; α-П. отделяется при перегонке, β- и γ-П. входят вместе с 2,6-лутидином в состав β-пиколиновой фракции, из которой β-П. выделяют в виде комплекса с CuCl, γ-П. – в виде комплекса с $NiCl_2$ (с послед. доочисткой основания в виде комплекса с $CaCl_2$). Синтезируют П. конденсацией NH_3 с CH_3CHO (р-ция Чичибабина), а также термич. разложением солей N-алкилпиридиния (р-ция Ладенбурга). α-П. с хорошим выходом образуется также при взаимод. пиридина с диазометаном, β-П. – при взаимод. NH_3 с акролеином.

α-П. применяют для получения α-винилпиридина и пестицидов, β-П. – для получения никотиновой к-ты, γ-П. – в произ-ве изоникотиновой к-ты и лек. препаратов на ее основе (см. *Изоникотиновая кислота*).

СВОЙСТВА ПИКОЛИНОВ

Показатель	Соединение		
	α-П.	β-П.	γ-П
Т. пл., °С	–66,8	–18,0	3,6
Т. кип., °С	128,8	144,00	145,4
d_4^{20}	0,9443	0,9566	0,9548
n_D^{20}	1,5010	1,5068	1,5051
pK_a (вода, 20 °С)	5,96	5,66	6,05
Т. пл. пикрата, °С	169–171	149–150	168

П. токсичны: ПДК в воздухе 5 мг/м³; для α-П. $ЛД_{50}$ 674 (мыши, перорально), 790 (крысы), 900 мг/кг (свинки).

Лит. Яхонтов Л. Н., Карцман Я. С., «Химия гетероциклических соединений», 1981, № 4, с. 435–47; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 15–104. *Л. Н. Яхонтов.*

ПИКРА́ТЫ, производные пикриновой к-ты (*тринитрофенола*). 1) Соли металлов или орг. оснований. Соли металлов (за исключением Sn и благородных металлов) – кристаллы от желтого до красного цвета. Большинство – кристаллогидраты, теряющие воду при длит. сушке при т-ре выше 100 °С, иногда с изменением окраски. Плотн. 1,7–2,8 г/см³, в зависимости от природы катиона и кол-ва кристаллизац. воды; увеличивается при переходе от П. аммония и Na к солям Pb (для П. аммония плотн. 1,72 г/см³, т. пл. 265–270 °С). Плохо раств. в воде (кроме солей Li и Na), ограниченно – в орг. р-рителях, не раств. в абс. бензоле, что используется для их выделения.

П. металлов – ВВ, менее мощные, чем тринитрофенол и *тринитротолуол* (тротил). Обладают значит. чувствительностью к мех. воздействиям (удару, трению); наим. чувствительность у П. аммония, наибольшая – у пикрата Pb, к-рый по чувствительности близок к инициирующим ВВ (см. табл.). П. характеризуются высокой скоростью горения; так скорость горения нек-рых П. (напр., K, Pb, Fe) при нормальном давлении в 10–30 раз превышает таковую для бризантных (вторичных) ВВ, а для пикрата Pb при давлении 30 МПа – более чем в 100 раз. В зависимости от катиона скорость горения П. постоянна в широком диапазоне давлений или проходит через максимум.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ И ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ НЕКОТОРЫХ ПИКРАТОВ

Соединение	Чувствительность к удару*	Т. всп., °С
Пикрат аммония	–	290
Пикрат Na	80	360
Пикрат Zn	60	315
Пикрат Cu	7	310
Пикрат Fe	7	300
Пикрат Pb	5	260
Пикрат Ag	5	–

* Определена по высоте (см), падая с к-рой груз массой 2 кг вызывает взрыв.

Получают П. металлов взаимод. пикриновой к-ты с оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов; П., плохо р-римые в воде, получают из р-римых П. и солей соответствующих металлов; П. аммония выделяют насыщением водного р-ра пикриновой к-ты аммиаком.

Практич. интерес к П. металлов обусловлен гл. обр. опасностью их образования при взаимод. пикриновой к-ты с материалом аппаратуры или оболочки боеприпаса. Самостоят. значение имеет лишь П. аммония, применяемый в смесевых ВВ для снаряжения боеприпасов.

Соли орг. оснований (аминов, гидразинов, алкалоидов) кристаллы от бледно-желтого до оранжевого цвета, устойчивы на воздухе. Применяются в орг. химии для выделения и идентификации орг. оснований. Т-ры плавления (°С) П. нек-рых орг. оснований приведены ниже.

Метиламин	207
трет-Бутиламин	188
Пиперидин	152
Морфолин	146
Бензиламин	194
N-Метиланилин	145
о-Толуидин	213

2) Комплексные соед. пикриновой к-ты с углеводородами – обычно устойчивые на воздухе кристаллы, окрашенные более интенсивно, чем входящие в состав компоненты.

Представляют собой комплексы с переносом заряда (π-комплексы); обычные молярные соотношения углеводород : пикриновая к-та – 1 : 1 и 2 : 1. Предполагают, что в таких соед. молекула ароматич. углеводорода передает на орбиталь нитросоединения в полное или совместное пользование один из π-электронов. Характеризуются четкими т-рами плавления; напр., для комплекса с бензолом т. пл. 84 °С, с толуолом – 80 °С, нафталином – 173 °С, *п*-ксилолом – 90 °С, *о*-крезолом – 89,8 °С, *м*-крезолом – 61,6 °С (молярное соотношение 2 : 1).

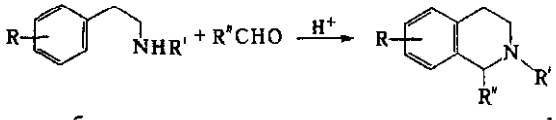
Применяют П. в аналит. и орг. химии для выделения и количеств. определения ароматич. соединений.

Лит.: Общий практикум по органической химии, пер с нем., М., 1976, Робертс Дж., Касерио М., Основы органической химии, пер. с англ., М., 1978; Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, 3 изд., Л., 1981.

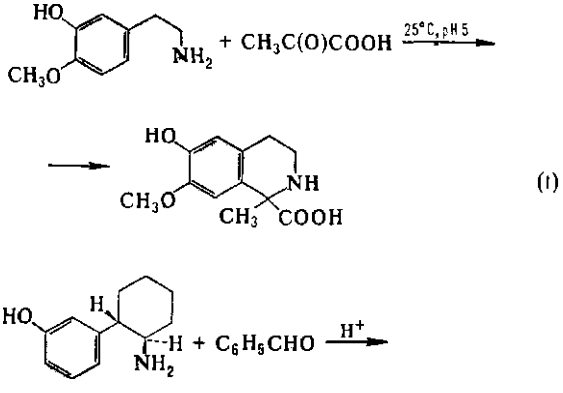
Б. С. Светлов.

ПИКРИ́НОВАЯ КИСЛОТА́, то же, что *тринитрофенол.*

ПИКТЕ́–ШПЕ́НГЛЕРА РЕА́КЦИЯ, синтез 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов конденсацией 2-арил(гетерил)этиламинов с альдегидами, напр.:

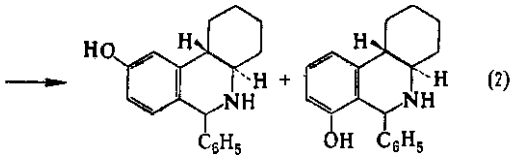


Р-цию обычно осуществляют в водных р-рах при 100 °С, нагревая компоненты с избытком соляной к-ты (реже используют серную, уксусную или муравьиную к-ту). В р-ции, как правило, используют формальдегид, ацетальдегид, замещенные бензальдегиды или 2-фенилацетальдегид (в некрых случаях, когда исходный альдегид неустойчив, вместо него применяют соответствующий ацеталь или эфир енола). В качестве аминной компоненты используют 2-гетерил- или 2-фенилэтиламины, незамещенные либо содержащие в цикле алкокси- или гидроксигруппы. Наличие алкоксигруппы облегчает циклизацию, к-рая направляется в *пара*-положение к активирующей группе. Фенольный гидроксил еще сильнее активирует бензольное кольцо, что позволяет проводить р-цию при 25–40 °С и pH 4–8 не только с альдегидами, но и с кетонами в т. ч. с α-оксокислотами (р-ция 1); при этом в ряде случаев циклизация осуществляется в *пара*- и *орто*-положение к гидроксигруппе (2):



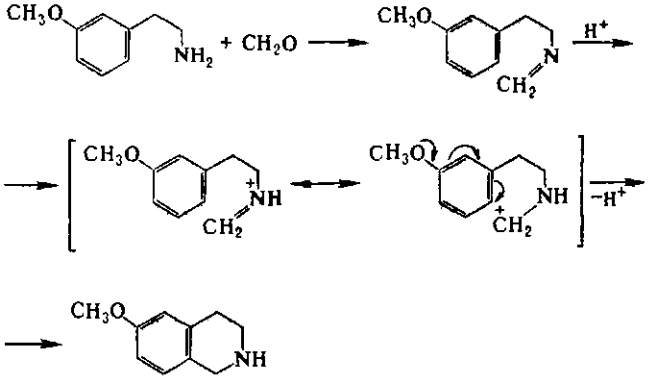
(1)

1021

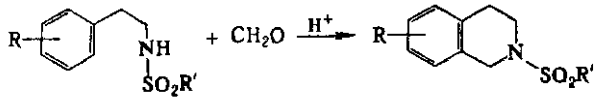


(2)

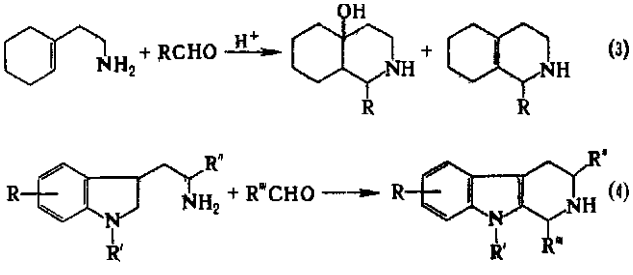
П.–Ш. р., по существу, является внутримол. р-цией Манниха и протекает по механизму электроф. замещения в ароматич. кольце. Образующееся из фенилэтиламина и карбонильной компоненты основание Шиффа, к-рое иногда можно выделить, циклизуется после протонирования в тетрагидроизохинолин, причем электронодонорные заместители облегчают р-цию:



Модификация П.–Ш. р. – циклизация N-сульфонилфенилэтиламинов в тетрагидроизохинолины в присут. кислых катализаторов:



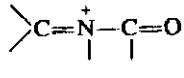
В условиях П.–Ш. р. из 1-(2-аминоэтил)циклогексена образуется дека- и октагидроизохинолины (3), из триптамина или триптофана и их производных – разл. тетрагидрокарболины (4), многие из к-рых образуются в мягких условиях с высоким выходом:



(3)

(4)

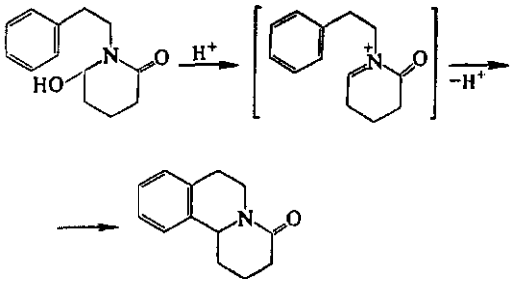
Сходные по механизму р-ции осуществляются с участием N-ацилиминиевых ионов (ф-ла I), к-рые генерируются из разл.



I

предшественников. По сравнению с иминиевыми интермедиатами, образующимися в П.–Ш. р., ацилиминиевые ионы более электрофильны, что позволяет проводить р-ции с их участием в более мягких условиях. С помощью такого метода, родственного П.–Ш. р., синтезированы конденсир. гетероциклы (в т. ч. иск-рые лек. ср-ва и алкалоиды), включающие фрагмент тетрагидроизохинолина, напр.:

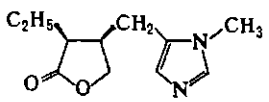
1022



П.–Ш. р. и родственные превращ. используют в синтезе изохинолиновых алкалоидов и др. разнообразных азотсодержащих гетероциклич. соединений. Р-ция открыта в 1911 А. Пикте и Т. Шпенглером.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 260–61, Kametani T., Fukumoto K., в кн. The chemistry of heterocyclic compounds, v. 38, N. Y., 1981, p. 139–274, Jones G., в кн. Comprehensive heterocyclic chemistry, v. 2 (Isoquinolines, pt 1), Oxf., 1984, p. 438, Speckamp W. N., Hiemstra H., «Tetrahedron», 1985, v. 41, № 20, p. 4367–4416. *Ю. С. Цизин*

ПИЛОКАРПИ́Н, мол. м. 208,26; алкалоид, содержащийся в растениях рода пилокарпус (Pilocarpus) семейства рутовых. П.– вязкая жидкость; т. пл. 260 °С/5 мм рт. ст., $[\alpha]_D$ + 100° (хлороформ); хорошо раств. в воде, этаноле, хлороформе, практически не раств. в диэтиловом эфире. Образует гидрохлорид (т. пл. 204–5 °С, $[\alpha]_D$ + 92°, раств. в воде и этаноле) и нитрат (т. пл. 178 °С, $[\alpha]_D$ + 83°). При нагр. выше 150 °С или в щелочной среде П. легко изомеризуется в *транс*-изомер – изопилокарпин.

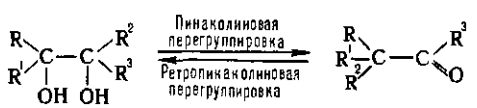


П. выделяют из листьев растений рода пилокарпус, в к-рых его содержание достигает 0,8% (в расчете на сухое сырье).

П. возбуждает периферич. холинорецепторы, вызывающие усиление секреции пищеварит. и бронхиальных желез, резкое повышение потоотделения, сужение зрачка с одноврем. уменьшением внутриглазного давления, повышение тонуса гладкой мускулатуры. Применяется при глаукоме и др. заболеваниях глаз.

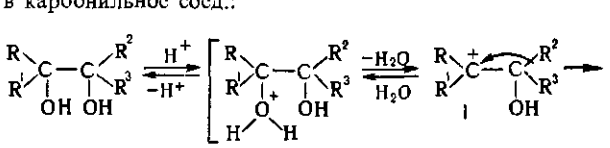
Лит. Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., ч. 1, М., 1988, с. 218–19. *М. С. Юнусов*

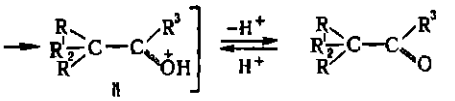
ПИНАКОЛИ́НОВАЯ И РЕТРОПИНАКОЛИ́НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРО́ВКИ, взаимные превращ. 1,2-диолов и карбонильных соед.– альдегидов и кетонов, сопровождающиеся 1,2-миграцией заместителей – атома Н или групп атомов.



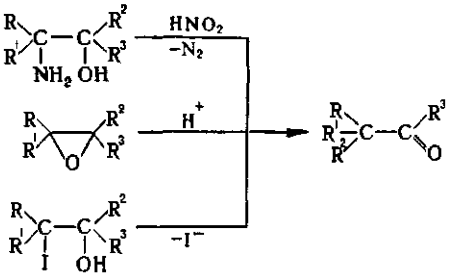
R, R^1, R^3 – Н, алкил, арил, R^2 – Н, алкил, арил, аралкил, ацил.

Пинаколиновая перегруппировка (П. п.) – превращение гл. обр. третичных диолов (пинаконов) в кетоны (пинаколины) под действием электроф. реагентов (к-т, их ангидридов и галогенангидридов, $ZnCl_2$ и др.). Отщепление гидроксильной группы вызывает смещение одного из заместителей (R^2) к возникающему карбениевому центру; при этом карбкатион I превращ. в более стабильный карбоксониевый катион II, к-рый затем отщепляет H^+ и переходит в карбонильное соед.:

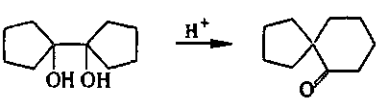




К П. п. относят также превращения вторичных диолов, 1,2-аминоспиртов (пинаколиновое дезаминирование, см. *Тиффено реакция*), оксиранов, 1,2-галогенгидринов, напр.:

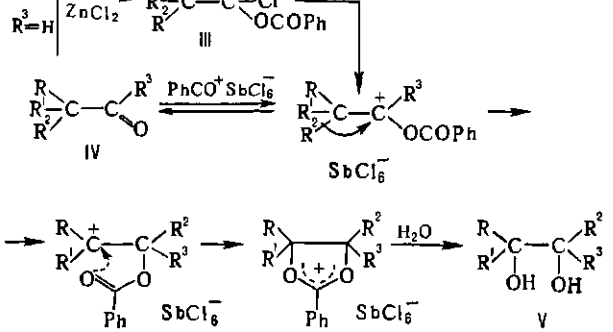


Строение продуктов П. п. определяется способностью заместителей стабилизировать промежут. катионы, стерич. факторами, подвижностью (способностью к миграции) заместителей и условиями среды. Преим. мигрирует группа в перипланарном положении к уходящей группе. П. п. обычно протекают с обращением конфигурации в конечном пункте миграции; в ациклич. системах наблюдается частичная рацемизация; конфигурация мигранта не меняется. В целом стереоселективность П. п. уменьшается с ростом стабильности катионоидных интермедиатов (увеличение вероятности поворота карбениевого центра вокруг С—С связи). П. п. используют для синтеза разл. кетонов, а также соед. со спирановой структурой, напр.:



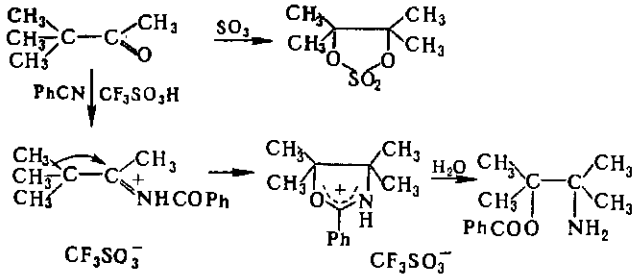
П. п. открыл А. М. Бутлеров в 1873.

При ретропинаколиновых перегруппировках (Р. п.) – превращениях α-разветвленных альдегидов и кетонов в 1,2-диолы и их производные – происходит миграция одного из α-заместителей R к атому С карбонильной группы. Р. п. возможны, когда термодинамич. стабильность карбоксониевого иона II близка к стабильности третичных карбкатионов I, что м. б. достигнуто, напр., при замене группы ОН на более сильный акцептор электронов – ацилоксигруппу. Р. п. происходят в результате О-ацилирования альдегидов и кетонов аддуктами ацилхлоридов с к-тами Льюиса в апротонной среде, а также при ионизации α-хлоралкилацилатов III.

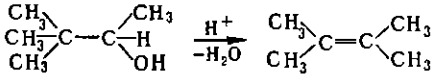


При Р. п. 1,3-дикетонов (IV, R^2 = ацил, R^3 = алкил) и 1,3-кетоальдегидов (IV; R^2 = ацил, R^3 = Н) мигрирует ацил

и образуются 2,3-дигидроксикетоны (V; R^2 = ацил), т. е. простейшие моносахариды – триозы. Пример Р. п. – изомеризация пинаколина при действии SO_3, а также при его протонировании в среде бензонитрила:



Термин «Р. п.» предложил М. Тиффено в 1907 применительно к превращ. пинаколинового спирта в тетраметилэтилен:



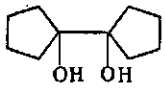
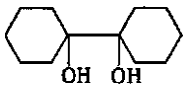
П. п. и Р. п. относятся к *Вагнера–Меервейна перегруппировкам.*

Лит.: Беккер Г., Введение в электронную теорию органических реакций, пер. с нем., М., 1977, с. 541–85; Темникова Т. И., Семенова С. Н., Молекулярные перегруппировки в органической химии, Л., 1983, с. 256; Бородаев С. В., Лукьянов С. М., Жданов Ю. А., «ДАН СССР», 1986, т. 287, № 4, с. 862–65.

С. М. Лукьянов.

ПИНАКО́НЫ, вицинальные двухатомные спирты общей ф-лы $RR'C(OH)C(OH)RR'$, где R и R' – орг. остатки. Кристаллич. в-ва (см. табл.); плохо раств. в холодной воде, хорошо – в этаноле, хлороформе.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПИНАКОНОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.
2,3-Диметил-2,3-бутандиол (пинакон)* $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2$	43	174,35/760 75/13
3,4-Диэтил-3,4-гександиол** $(C_2H_5)_2C(OH)C(OH)(C_2H_5)_2$	28	230/760 112/10
1,1'-Бициклопентан-1,1'-диол 	108	–
1,1'-Бициклогексан-1,1'-диол 	129 130	–
2,3-Дифенил-2,3-бутандиол $C_6H_5(CH_3)C(OH)C(OH)(CH_3)C_6H_5$	121–122 (α-форма) 117 (β-форма)	–
Тетрафенил-1,2-этандиол (бензпинакон) $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$	193–195	–

* d_4^{17} 0,9641, n_D^{17} 1,4430; моногидрат, т. пл. 41,25 °С; гексагидрат, т. пл. 47 °С, d_4^{15} 0,967. ** d_{25}^{13} 0,9630, n_D^{13} 1,467.

П. легко образуют ассоциаты с водой (гидраты), галогеноводородными к-тами и др. соединениями. Гидраты П. легко теряют воду при перегонке с бензолом, а также при выдержке в вакууме над КОН или при нагревании. П. вступают во мн. р-ции, характерные для простейших третичных спиртов (алкилирование, дегидратация, восстановление иодистоводородной к-той и т. д.). Нек-рые П. при нагр. до т-ры плавления распадаются по центральной связи С – С, напр.:

$$(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CO + (C_6H_5)_2CHOH$$

При действии минер. к-т П. превращ. в кетоны (пинаколиновая перегруппировка):

$$R_2C(OH)C(OH)R_2 \xrightarrow{H_2SO_4} R_3CC(O)R$$

При обработке диалкилфосфитами и др. геминальными дифункциональными реагентами П. гетероциклизуются; при этом для П. эти процессы проходят значительно результативнее, чем соответствующие превращ. обычных гликолей из-за взаимод. боковых алкильных групп (эффект Инголда–Торпа).

Получают П. чаще всего электрохим. восстановлением кетонов по схеме:

$$R_2CO \xrightarrow{e} R_2\dot{C}-O^- \xrightarrow{H^+} R_2\dot{C}-OH \rightarrow R_2C(OH)C(OH)R_2$$

Для восстановления используют также амальгаму Mg или Al, Zn (иногда в присут. $TiCl_4$), нек-рые реактивы Гриньяра, напр. $(C_6H_5)_3CMgBr$. Др. способ синтеза П. – взаимод. магнийорг. соед. с α-дикетонами или эфирами щавелевой к-ты:

$$RCOCOR \xrightarrow{R'MgX,\ H^+} RR'C(OH)C(OH)RR'$$

$$ROC(O)COOR \xrightarrow{R'MgX,\ H^+} R'_2C(OH)C(OH)R'_2$$

Ограниченное применение имеют методы синтеза П. окислением тетраалкилэтиленов и гидролизом тетраалкилдигалогенэтанов:

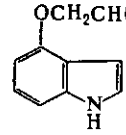
$$RR'C{=}CRR' \xrightarrow{[O]} RR'C(OH)C(OH)RR' \xleftarrow{HO^-} RR'CBrCBrRR'$$

В пром-сти применяют 2,3-диметил-2,3-бутандиол для получения пинаколина (2,2-диметил-3-бутанон); ранее этот П. применялся в синтезе 2,3-диметилбутадиена (дегидратацией над Al_2O_3), дающего при полимеризации каучукообразный продукт.

Лит.: Органикум, пер. с нем., т. 2, М., 1979, с. 120, 267.

Э. Е. Нифантьев.

ПИНДОЛО́Л [1-(4-индолилокси)-3-изопропиламино-2-пропанол, вискен], мол. м. 248,3; бесцв. кристаллы; т. пл. 175 °С; практически не раств. в воде, этаноле и хлороформе, умеренно раств. в метаноле. Получают: р-цией 4-гидроксииндола с 1-хлорпропиленоксидом и послед. взаимод. продукта с $NH_2CH(CH_3)_2$; из 2-гидрокси-6-нитротолуола последоват. обработкой 1-хлорпропиленоксидом, $NH_2CH(CH_3)_2$, $(C_2H_5O)_2CHN(CH_3)_2$ и восстановлением продукта Fe в CH_3COOH.

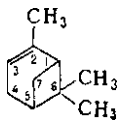


П. – один из наиб. активных неизбират. β-адреноблокаторов. Обладает выраженной внутренней симпатомиметической и слабой мембраностабилизирующей активностью. Практически полностью всасывается из желудочно-кишечного тракта и не подвергается биотрансформации в печени при первом прохождении. Период полужизни в крови 3–4 ч; 57% препарата связывается с белками крови плазмы. П. применяют в качестве антигипертензивного, антиангинального и антиаритмич. ср-ва.

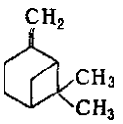
Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 11 изд., т. 1, М., 1988, с. 299.

С. Д. Южаков.

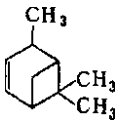
ПИНЕ́НЫ, мол. м. 136,23. Известны три изомера, отличающиеся положением двойной связи: 2-П., или α-П. (2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен; ф-ла I), 2(10)-П., или β-П. (2-метилен-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан, нопинен; II), и δ-П. (2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-3-ен; III).



I



II



III

П.– бесцв. жидкости (см. табл.) со своеобразным запахом хвои сосны; хорошо раств. в органических, особенно неполярных р-рителях, не раств. в воде. Окисляются на воздухе, особенно на свету, превращаясь в желтое вязкое масло. Во избежание этого П. хранят в запаянных стеклянных сосудах в темноте.

СВОЙСТВА ПИНЕНОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
α-П.	−75,5	156,2	0,8582	1,4658	+52,4° (25 °С)
β-П.	−62,2	164,0	0,8694	1,4762	−24,0°
(±)-δ-П.		157–159	0,8636	1,4656	–
(−)-δ-П.		156–157	0,8590	1,4667	−6,2°

П. весьма реакционноспособны. При мягком нагр. или в присут. Pt-черни β-П. легко превращ. в α-П. При нагр. до 250 °С α- и β-П. образуют гл. обр. дипентен, при т-ре выше 400 °С α-П. изомеризуется в *аллооцимен* и дипентен, а β-П.– в *мирцен*; при 700 °С П. превращ. в изопрен и ароматич. углеводороды. Гидрирование П. приводит к пинану (2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептану); в мягких условиях (кат.– Pt, комнатная т-ра) образуется в осн. *цис*-пинан (т. кип. 156,2 °С, d_4^{20} 0,8582, n_D^{20} 1,4762, $[\alpha]_D^5$ +54,4°), в жестких (кат.– Ni, т-ра 220–230 °С)– смесь *цис*- и *транс*-изомеров. В присут. кислотных катализаторов (напр., P_2O_5, BF_3, TiO_2) П. полимеризуются; при действии разб. орг. и неорг. к-т превращаются в дипентен, терпинолен, *терпинены*, *терпинеол*, терпингидрат и др., в присут. TiO_2 при 150 °С изомеризуются в *камфен*.

α-П. присоединяет HCl с образованием неустойчивого 2-хлорпинана, к-рый перегруппировывается в борнилхлорид и фенхилхлорид. При окислении воздухом α-П. превращ. в смесь кислородсодержащих соед., гл. обр. *вербенола и вербенона*.

α- и β-П.– одни из наиб. распространенных в природе *терпенов*; входят в состав *скипидаров* и эфирных масел. α-П. выделяют в осн. из скипидара обыкновенной сосны, β-П.– из скипидара обыкновенной сли; δ-П. в природе пока не найден. α- и β-П.– р-рители лаков и красок, сырье для получения соснового масла, политерпеновых смол, *камфоры*, терпинеола и душистых в-в; β-П. используют также для получения мирцена, *применяемого в синтезе душистых в-в, и витаминов*.

Лит.: Рудаков Г. А., Химия и технология камфоры, 2 изд., М., 1976. См. также лит. при ст. *Терпены*. *И. И. Бардышев.*

ПИННЕРА РЕАКЦИИ. 1) Получение гидрогалогенида имидата взаимод. нитрила со спиртом и галогеноводородом (т. наз. синтез Пиннера):

$$RCN + R'OH + HHal \longrightarrow [RC(OR')=NH_2]^+Hal^-$$

Hal = Cl, Br

П. р. осуществляют в сухом инертном р-рителе при т-ре 0–5 °С и эквимолярном отношении нитрила, спирта и галогеноводорода (обычно HCl). В р-цию вступают алифатич., ароматич. и гетероциклич. нитрилы, а также первичные и вторичные алифатич. спирты, бензиловый спирт и нек-рые фенолы. С целью ускорения р-ции используют избыток HCl (если он не вызывает разложения соли имидата). Выходы составляют 70–80%.

В случае α,β-ненасыщ. нитрилов одновременно с П. р. происходит присоединение HHal по двойной связи. Нитрилы, с пониж. электронной плотностью на атоме N (напр., трихлорацетонитрил) в р-цию не вступают. Третичные спирты в условиях П. р. образуют *трет*-алкилгалогенид и амид карбоновой к-ты:

$$RCN + R'_3COH + HHal \xrightarrow[-R'_3CHal]{} [RC(OH)=NH_2]^+Hal^- \xrightarrow[-HHal]{} RCONH_2$$

Присутствие в реакц. смеси влаги, избытка спирта или повышение т-ры являются причиной побочных р-ций (нек-рые из них используют в синтетич. целях):

$$[RC(OR')=NH_2]^+Hal^- \xrightarrow{H_2O} RCOOR' + NH_4Hal$$
$$\xrightarrow{R'OH} RC(OR')_3 +$$
$$\xrightarrow{t} RCONH_2 +$$

Механизм р-ции включает промежут. образование соли имидоилгалогенида (I):

$$RCN \xrightarrow{HHal} [RCNH]^+Hal^- \xrightarrow{HHal}$$
$$\longrightarrow [RC(Hal)=NH_2]^+Hal^- \xrightarrow[-HHal]{R'OH} \mathbf{I}$$
$$\longrightarrow [RC(OR')=NH_2]^+Hal^-$$

В р-цию, подобную П. р., вступают тиолы и тиофенолы с образованием S-алкил- и S-арилтиоимидатов.

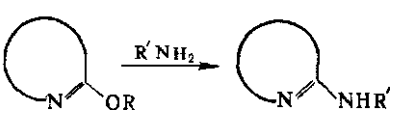
Р-цию используют для лаб. и пром. получения имидатов и их солей, ортоэфиров и сложных эфиров. Она открыта А. Пиннером в 1877.

2) Получение амидинов взаимод. гидрогалогенидов имидатов с аминами или аммиаком:

$$[RC(OR')=NH_2]^+Hal^- + R''R'''NH \xrightarrow[-R'OH]{20-45\,^\circ C} [RC(NR''R''')=NH_2]^+Hal^- \xrightarrow{\text{основание}} RC(NR''R''')=NH$$

Hal = Cl, Br; R = Alk, Ar; R', R'', R''' = H, Alk

Р-цию проводят в сухом инертном р-рителе. Ароматич. амины, обладающие слабоосновными св-вами, реагируют с имидатами медленно и неоднозначно. Аналогично имидатам с открытой цепью реагируют простые эфиры лактимов (*циклич. имидаты*):



Выходы амидинов 70–85%.

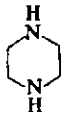
В случае первичных аминов применение его избытка или повышение т-ры р-ции приводят к обмену группы NH_2 имидата:

$$[RC(OR')=NH_2]^+Hal^- + 2R''NH_2 \xrightarrow[-NH_4Hal]{} RC(NHR'')=NR''$$

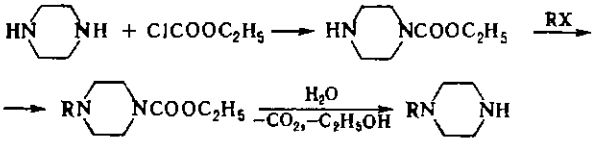
Р-цию используют для лаб. и пром. получения амидинов, напр. ацетамидина. Она открыта А. Пиннером в 1878.

Лит Зильберман Е Н, Реакции нитрилов, М, 1972, Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 476–646 *С К Смирнов*

ПИПЕРАЗИ́Н (гексагидропиразин, диэтилендиамин), мол. м. 86,1; бесцв. твердые гигроскопич. кристаллы с аминным запахом; т. пл. 112 °С, т. кип. 146 °С; хорошо раств. в воде, глицерине, хуже – в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире; поглощает CO_2 из воздуха; образует гексагидрат с т. пл. 44 °С; pK_{a_1} 9,83, pK_{a_2} 5,56; $\Delta H^0_{обр}$ –45,63 кДж/моль; μ $4{,}90\cdot10^{-30}$ Кл·м.

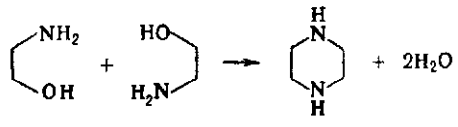


П. обладает св-вами вторичных алифатич. аминов. Р-ции алкилирования (в т. ч. кватернизация), ацилирования, нитрозирования, хлорирования и др. идут обычно сразу по обоим атомам N. Для получения монозамещенных П. используют блокирование одного атома легко удаляемым заместителем, напр.:



В присут. катализаторов дегидрирования П. превращ. в пиразин.

Получают П. циклизацией этилендиамина и полиэтиленполиаминов при 175–200 °С в присут. Ni, Co, Cu или Pt, а также дегидратацией моно-, ди- и триэтаноламина или их смесей с алкилендиаминами в присут. $ZnCl_2$, H_3PO_4, Al_2O_3 или Ni на Al_2O_3 при 150–300 °С и давлении ($H_2 + NH_3$) 10–25 МПа, напр.:



П. – побочный продукт произ-ва этилендиамина из дихлорэтана и NH_3.

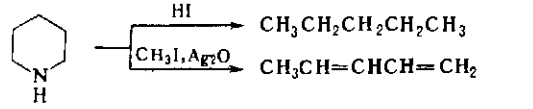
Определяют П. гравиметрически в виде дипикрата или кондуктометрически титрованием 2-нафталинсульфокислотой.

Ядро П. – структурный фрагмент обезболивающих, спазмолитич., психотропных (френолон, трифтазин) и противоопухолевых (дипин, проспидин, спиразидин) лек. ср-в; гексагидрат и адипинат П. – противоглистные ср-ва. В пром-сти П. – ингибитор коррозии, ускоритель полимеризации хлоропрена; сополимеры П. с хлорангидридами фталевой к-ты – высокоплавкие полиамиды.

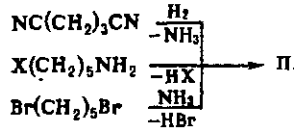
Малотоксичен; ПДК 5 мг/м³.

Лит Бейшекеев Ж, Химия и применение пиперазина, Фрунзе, 1982, Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985 *П М Гембицкий*

ПИПЕРИДИ́Н (гексагидропиридин, пентаметиленимин), мол. м 85,15; бесцв. жидкость с резким аминным запахом; т. пл. –9 °С, т. кип. 106,17 °С, 36,7 °С/70 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8606; n_D^{20} 1,4530; pK_a 11,25 (25 °С) Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством орг. р-рителей; образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 92,8 °С, 35% воды по массе) Обладает св-вами вторичных алифатич. аминов Легко образует соли (гидрохлорид, т. пл. 244–245 С, пикрат, т. пл. 151–152 °С); с HNO_2 дает N-нитрозопроизводное, с ангидридами и галогенангидридами – N-ацилпроизводные [N-ацетилпиперидин, т. пл. 109 °С, т. кип 226–227 °С; N-бензоилпиперидин, т. пл. 48 °С; N-(*n*-нитробензоил)пиперидин, т. пл. 121 °С]. Легко алкилируется по атому азота; при конденсации с S образует сульфид $C_5H_{10}NSNC_5H_{10}$; в присут. солей Ag, CuO, а также при нагр. с конц. H_2SO_4 дегидрируется в пиридин. Р-ции с раскрытием цикла происходят под действием конц. HI в жестких условиях или при расщеплении по Гофману:



Осн. методы синтеза П.: каталитич. гидрирование (Ni, 170–200 °С) или электрохим. восстановление пиридина (последний метод применяется в пром-сти); разл. способы замыкания цикла, напр.:



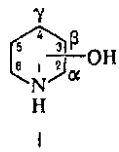
X=Cl, Br, I

П. – структурный фрагмент алкалоида черного перца пиперина и др. алкалоидов (лобелина, тропина, анабазина, морфина), а также мн. лек. препаратов (анальгетиков, анестетиков и др.); нек-рые производные П., в частности пентаметилендитиокарбамат, – ускорители вулканизации.

В лаб. практике П. – реагент в синтезе енаминов, катализатор *Манниха реакции, Михаэля реакции, Кнёвенагеля реакции, Клайзена–Шмидта реакции.*

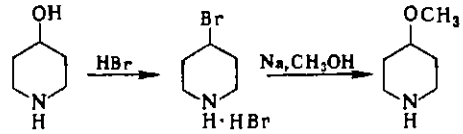
Лит Гетероциклические соединения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ, т 1, М, 1953, с 430, Физер Л, Физер М, Реагенты для органического синтеза, пер с англ, т 3, М, 1970, с 102–107

ПИПЕРИДО́ЛЫ (гидроксипиперидины), производные пиперидина общей ф-лы $C_5H_{10-n}NH(OH)_n$. Наиб. значение имеют моногидроксипроизводные ф-лы I; среди трех возможных изомеров выделены только 3-П., или β-П., и 4-П., или γ-П., – светло-желтые кристаллы; для 3-П. т. пл. 61–65 °С, для 4-П. – т. пл. 86 °С, т. кип. 136 °С/32 мм рт. ст. П. и их замещенные раств. в большинстве орг. р-рителей и воде.

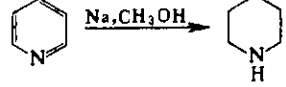


I

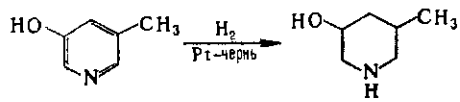
П. обладают св-вами *пиперидина* и *спиртов*. При бромировании превращаются в бромзамещенные пиперидина, из к-рых далее м. б. получены их метоксильные производные:



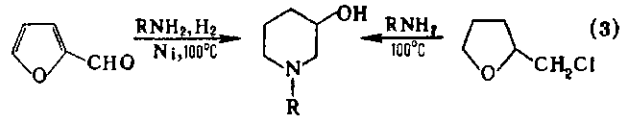
Осн. методы синтеза П. и их замещенных: восстановление Na в спирте или гидрирование в присут. Pt-черни гидроксильных производных пиридина (р-ции 1 и 2); взаимод. с NH_3 или аминами нек-рых производных фурана (3); синтез 4-П. из дивинилкетона (по Назарову, р-ция 4):



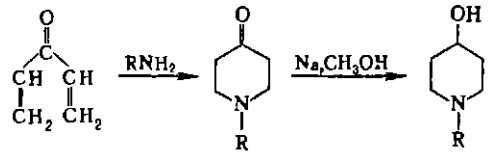
(1)



(2)

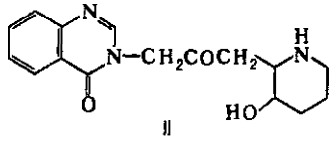


(3)

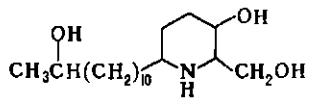


(4)

П – структурные фрагменты алкалоидов нек-рых растений [напр., алкалоид фебрифугин (II) выделен из дихроа противомалярийной (Dichroa febrifuga), алкалоид прозопин (III) – из прозописа африканского (Prosopis africana)], а также мн. лек. ср-в, обладающих противолихорадочными, анальгезирующими (напр., *промедол*), нейролептич. св-вами (напр., галоперидол, дроперидол; см. *Нейролептические средства*).



II



III

Лит. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 494–96, 519; Назаров И. Н., Простаков Н. С., Швецов Н. И., «Ж. общ. химии», 1956, т. 26, № 10, с. 2798–2811; Рубцов М. В., Байчиков А. Г., Синтетические химико-фармацевтические препараты. Справочник, М., 1971. *Л. Н. Яхонтов*

ПИПЕРИЛЕ́Н (1,3-пентадиен) $CH_2{=}CHCH{=}CHCH_3$, мол. м. 68,11, существует в виде *цис-* и *транс*-изомеров. П. – бесцв. жидкость (см. табл.), *цис*-П. хорошо раств. в бензоле, *транс*-П. – в бензоле и диэтиловом эфире; не раств. в воде, образует азеотропные смеси с метанолом, этанолом, циклопентеном, циклопентадиеном, метилформиатом и др.

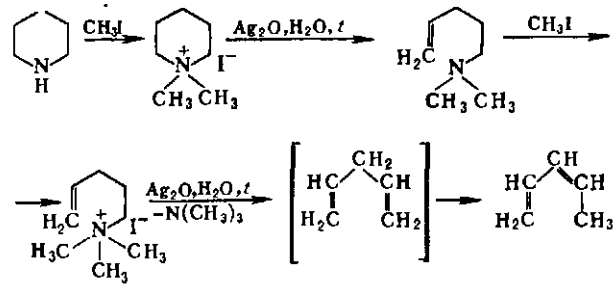
НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПИПЕРИЛЕНА

Показатель	*цис*-П	*транс*-П
$T_{пл}$, °С	−140,82	−87,47
$T_{кип}$, °С	44,07	42,03
d_4^{20}	0,6910	0,6760
n_D^{20}	1,4363	1,4301
Константы ур-ния температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) $= A - B/(T + C)$ (температурный диапазон от −60 до +120 °С):		
A	6,94179	6,92257
B	1118,371	1108,937
C	231,327	232,338
C_p^0 (25 °С), кДж/(кг·К)	1,3944	1,5246
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−78,2	−77,8
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	28,2	27,6
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	324,3	319,7

П. вступает в р-ции, характерные для сопряженных диенов (см. *Диеновые углеводороды*): гидрируется, окисляется, с SO_2 образует циклич. сульфон, *транс*-П. (в отличие от *цис*-П.) вступает в диеновый синтез.

П. содержится в продуктах крекинга нефти. Образуется в качестве побочного продукта при дегидрировании изопентана в изопрен (техн. фракция содержит 70–80% П.).

Удобный метод получения П. – метилирование ниперидина с послед. расщеплением продукта метилирования (см. *Гофмана реакции*).



Синтезируют П. из ацетилена, ацетальдегида и CH_2O:

$$CH{\equiv}CH + CH_3CHO \rightarrow CH_3CH(OH)C{\equiv}CH \xrightarrow{HCHO}$$

$$\rightarrow CH_3CH(OH)C{\equiv}CHCH_2OH \xrightarrow{2H_2}$$

$$\rightarrow CH_3CH(OH)(CH_2)_2CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{} П.$$

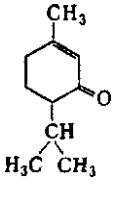
П. может быть получен также дегидрированием пентенов, дегидратацией 2,3-пентандиола, из кротонового альдегида.

П. легко полимеризуются и сополимеризуются, напр. с изопреном, стиролом. Его используют для получения каучуков, латексов, в произ-ве синтетич. олифы и т. д.

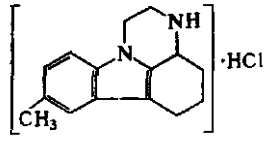
ПДК (в воздухе) 40 мг/м³, КПВ: нижний 2,6%, верхний 10,3% (по объему).

Лит. Ривин Э. М., Наровлянский А. К., Петров Л. Н., в кн.: Основной органический синтез и нефтехимия. Межвузовский сб., в. 15, Ярославль, 1982, с. 8–17; Павлов С. Ю., Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука, Л., 1987. *С. И. Крюков*

ПИПЕРИТО́Н (1-*п*-ментен-3-он), мол. м. 152,24; бесцв. или желтоватая вязкая жидкость со свежим камфорно-мятным запахом, т. кип. 232–237 °С, 116–118,5 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,932–0,934; n_D^{20} 1,4845–1,4848; раств. в этаноле и эфирных маслах, не раств. в воде. Восстановление Na в спирте приводит к (±)-ментолу и (±)-изоментолу с небольшой примесью (±)-фелландрена. (+)-П. ($[\alpha]_D^{20}$ + 49,13°) содержится в масле японской перечной мяты (80–90%) и др. эфирных маслах, (−)-П. ($[\alpha]_D^{20}$ −67,6°) – в эвкалиптовом масле (~40%) и др. эфирных маслах, из к-рых его выделяют. Получают П. также взаимод. окиси мезитила с метилвинилкетоном. П. используют как компонент парфюм. композиций и пищ. ароматизаторов, для получения ментола, ментона и тимола. *Л. А. Хейфиц*



ПИРАЗИДО́Л (гидрохлорид 2,3,3а,4,5,6-гексагидро-8-метил-1*H*-пиразино[3,2,1-*j*,*k*]карбазола, пирлиндол), мол. м. 262,8, светло-желтые с зеленоватым оттенком кристаллы, т. пл. 260–266 °С (с разл.); плохо раств. в воде, практически не раств. в хлороформе. Получают из моно-*п*-



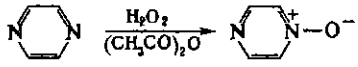
толилгидразона 1,2-циклогександиона в 6 стадий. П. – антидепрессант. Непродолжительно и обратимо ингибирует активность моноаминоксидазы преим. в тканях мозга, а также тормозит нейрональный захват моноаминов. Эффективен при депрессиях разл. происхождения. Быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта. Малотоксичен, не оказывает антихолинергич. и кардиотоксич. действия.

Лит. Машковский М. Д. [и др.] «Хим.-фармацевт. ж.» 1972, № 3, с. 60. *Н. И. Андреева*

ПИРАЗИ́Н, мол. м. 80,1, бесцв. кристаллы; т. пл. 54 °С, т. кип. 115,5–115,8 °С, плотн. 1,0311 г/см³; pK_{a_1} 0,65, pK_{a_2} 5,8.

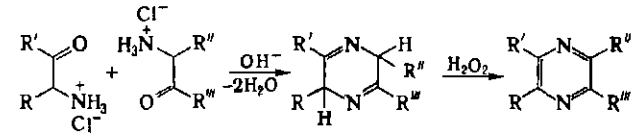
Хорошо раств. в воде, хуже – в этаноле, диэтиловом эфире.

Молекула плоская; длины связей C—C и C—H близки к таковым в бензоле, длина связи C—N 0,134 нм. П. – гетероароматич. соединение. Вступает в р-ции электроф. и нуклеоф. замещения. При аминировании под действием $NaNH_2$ в NH_3 превращ. в 2-аминопиразин; при окислении – в N-оксиды по одному или двум атомам N, напр.:

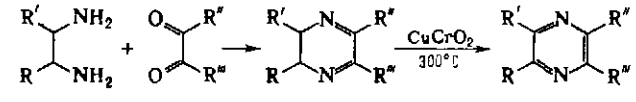


Оксиды легко вступают в р-ции электроф. замещения и используются для синтеза разл. производных П. Так, действием $POCl_3$ на пиразин-1-оксид получают 2-хлорпиразин-1-оксид, к-рый при взаимод. с разб. р-ром NaOH превращ. в 2-гидроксипиразин-1-оксид; N-оксидная группа легко удаляется восстановлением.

Общие методы синтеза П. и его производных: 1) конденсация 1,2-диаминоалканов с α-дикетонами, напр.:



В пром-сти П. синтезируют обычно этим способом. 2) Конденсация двух молекул α-аминокетонов или α-аминоальдегидов, напр.:



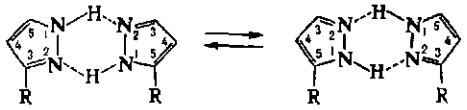
Такая конденсация протекает также при восстановлении α-азидо- и α-нитрокетонов.

П. и его производные обладают гербицидной и антибиотич. активностью. Алкилпиразины – слагаемые аромата пищи, образующегося при ее приготовлении; обнаружены в жареном мясе, картофеле, какао, кофе, нек-рых сырах. Пиразиновый цикл входит в состав нек-рых феромонов, антибиотиков (аспергилловая к-та), антивирусных, антибактериальных, противоопухолевых (эхиномицин) лек. препаратов, *азиновых красителей*.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 127–45; Comprehensive heterocyclic chemistry, v. 3, Oxf., 1984. *П. А. Гембицкий.*

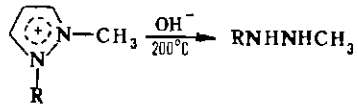
ПИРАЗО́Л (1,2-диазол), мол. м. 68,08; бесцв. кристаллы со своеобразным запахом; т. пл. 70 °С, т. кип. 185–187 °С; плотн. 1,002 г/см^3; n_D^{100} 1,4703; μ 7,39·10^{-30} Кл·м; хорошо раств. в воде, хуже – в бензоле и циклогексане (соотв. 130,18 и 3 г в 100 мл). Обладает слабыми осиовными св-вами, амфотерен, pK_a 2,47.

Молекулы П. плоские и сильно ассоциированы благодаря водородным связям. Для димера П. характерна прототропная таутомерия, приводящая к полной идентичности 3- и 5-замещенных:

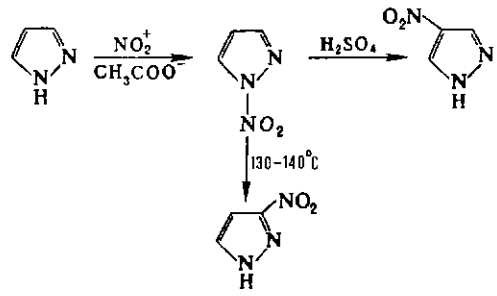


Характер заместителя обычно влияет на положение таутомерного равновесия.

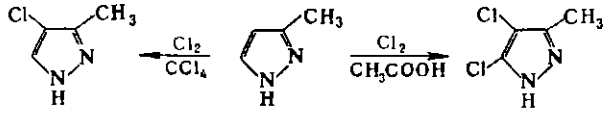
П. обладает ароматич. св-вами, к-рые связаны с наличием 6π-электронной сопряженной системы. Наиб. электронная плотность в положении 4, наименьшая – в положениях 3 и 5. Р-дии электроф. замещения протекают обычно по атому С-4. Алкилирование или ацилирование 1-замещенных П. приводит к смеси 1,3- и 1,5-производных. 1-Замещенные П. образуют четвертичные соли по атому N-2, отщепляющие при нагр. алкильные заместители и распадающиеся при сплавлении со щелочами до 1,2-диалкилгидразинов:



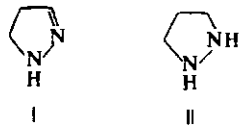
Нитрование П., незамещенных по атому 1 и содержащих в положении 4 электроноакцепторную группу, приводит к 1-нитропроизводным, к-рые (если положение 4 свободно) при обработке конц. H_2SO_4 дают 4-нитропиразолы, а при нагр. в высококипящем р-рителе претерпевают 1,5-сигматропную перегруппировку с образованием 3-нитропроизводного:



Замещенные П. легко галогенируются под действием разл. агентов в 4-галогенопроизводные; в более жестких условиях м. б. получены дигалогенопроизводные, напр.:



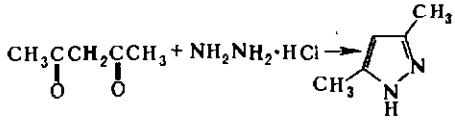
Обмен атомов Н. на дейтерий легко протекает в нейтральной среде по положениям 1 и 4, в присут. оснований – по положениям 3 и 5. Гидрирование П. в присут. Pd (150 °С, 10 МПа) или восстановление Na в спирте приводит последовательно к 2-пиразолину (ф-ла I) и пиразолидину(II):



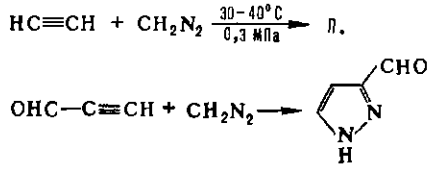
I II

Обратный процесс м. б. реализован при окислении соед. I и II действием Br_2, $KMnO_4$, PbO_2, а также в присут. S или Se при 200–220 °С.

Получают П. и его производные взаимод. гидразина и его производных с 1,3-дикарбонильными соед., напр.:



Часто для получения П. используют также 1,3-диполярное присоединение диазоалканов к ацетиленам, напр.:



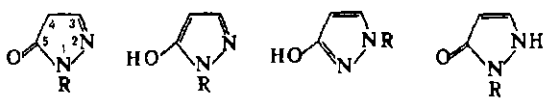
Идентифицируют П. в виде пикрата (т. пл. 160 °С) или оксалата (т. пл. 192 °С).

П. и его производные – промежут. продукты в синтезе лек. препаратов (гл. обр. на основе *5-пиразолона* – анальгин, амидопирин, антипирин) и пестицидов; красители для цветной фотографии, орг. люминофоры.

Лит. Гетероциклические соединения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ, т 5, М, 1961, Пожарский А Ф, Теоретические основы химии гетероциклов, М, 1985, Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 429–80

И И Грандберг

5-ПИРАЗОЛО́Н, мол. м. 84,08; бесцв. кристаллы; т. пл. 165 °С; раств. в воде и этаноле, плохо – в диэтиловом эфире, толуоле, хлороформе и бензоле. Теоретически может находиться в восьми таутомерных формах, но практически обнаружены только четыре (в ф-лах I–IV R = H):



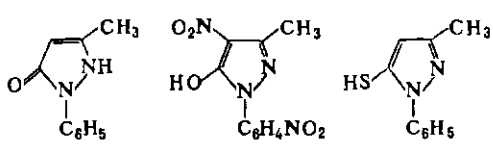
I II III IV

Таутомер III более устойчив, чем II. В неполярных р-рителях преобладают таутомеры I и III, в полярных апротонных р-рителях – таутомер III, а в протонных р-рителях – III и IV. N-Замещенные П. (в ф-лах I–IV R ≠ H) в газовой фазе находятся преим. в форме I, в полярных апротонных р-рителях – в формах II и III, а в протонных р-рителях – в форме IV.

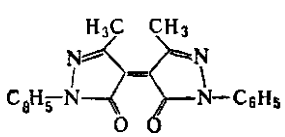
П. конденсируется с альдегидами и кетонами, при взаимод. с нитрозосоединениями образует азометиновые сосд., вступает в р-ции азосочетания; нитруется, сульфируется и галогенируется в положение 4. Получают П. взаимод. этилового эфира β-оксопропионовой к-ты с гидразином.

На основе П. синтезированы *азометиновые красители* и мн. лек. ср-ва, напр. *антипирин* и амидопирин – производные таутомера IV (см. *Анальгетические средства*).

Получено большое число производных П. Наиб. широко распространен и хорошо изучен 1-фенил-3-метил-5-пиразолон (ФМП; V), на примере к-рого ниже рассматриваются св-ва производных П. ФМП – амфотерное соед., в р-ре ведет себя как слабая к-та и слабое основание. При взаимод. с HNO_2 образует 4-гидроксиминопроизводное. При нитровании и сульфировании замещение начинается с *пара-положения* фенильного цикла, в более жестких условиях идет замещение по положению 4 пиразолонового кольца; так получают, напр., пикролоновую к-ту (VI) – производное таутомера II.



V VI VII

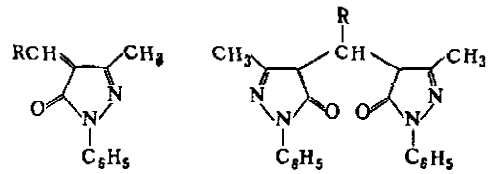


VIII

ФМП восстанавливается только в очень жестких условиях, напр. при перегонке над Zn или красным фосфором. При действии даже слабых окислителей типа $FeCl_3$ образуется соединение VIII, при действии P_2S_5 (в ксилоле) – тиопиразол VII, по св-вам аналогичный меркаптанам. Алкилирование ФМП может приводить к разл. продуктам; в частности, при метилировании CH_3I в запаянных трубках образуется антипирин, а при взаимод. с диазометаном – 1-фенил-3-метил-5-метоксипиразол.

Благодаря наличию активной метиленовой группы в положении 4. ФМП вступает в р-ции с нитрозаминами (с образованием азометиновых красителей), со многими карбонильными соед., солями диазония.

С альдегидами и кетонами ФМП может образовывать в зависимости от условий два типа соед. (IX и X):



IX X

ФМП и продукты его конденсации с альдегидами вступают в р-ции комплексообразования с рядом элементов и используются как аналит. реагенты для выделения разделения Pt, Ag, Cu, Zn и др.

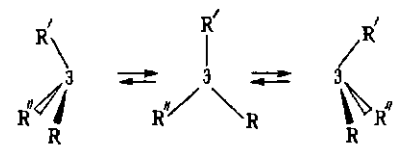
При сочетании ФМП с диазосоединениями получаются светопрочные красители, многие из к-рых нашли применение в цветной фотографии. При конденсации ароматич. кетонов с ФМП (или с антипирином) в присут. $POCl_3$ образуются т. наз. антипириновые красители, в частности *хромпиразолы*. С неорг. ионами они образуют ярко окрашенные комплексные соед., что используется для фотометрич определения большой группы элементов (Si, P, Ge, Zn, Cd и др). При ацилировании получаются O-, так и C-ацилзамещенные П. 4-Ацилпиразолоны (напр, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон) широко используются в аналит химии как экстрагенты.

Антипирин с альдегидами образует производные *диантипирилметана*, к-рые широко используются в качестве аналит реагентов и ингибиторов коррозии.

Лит. Золотов Ю А, Кузьмин Н М, Экстракция металлов ацилпиразолонами, М, 1977, Петров Б И, Москвитинова Т Б, «Ж аналит химии» 1982, т 37, № 7, с 1185–92, Общая органическая химия, т 8, Азотсодержащие гетероциклы, М, 1985, Kusybala Z, Gaca J, «J prakt Chem», 1988 Bd 330, H 3, p 435

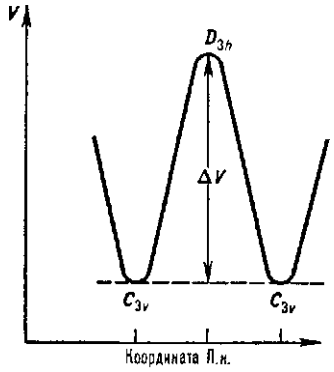
В П Живописцев

ПИРАМИДА́ЛЬНАЯ ИНВЕ́РСИЯ, внутримол. переход конфигурации молекулы, содержащей трехкоординац. пирамидальный атом, напр. N, P, As, C^-, Si^-, из одной энантиомерной формы в другую. Осуществляется через промежут форму с плоской конфигурацией (т. е. путем *по типу качели перегруппировки*):



Высота энергетич. барьера П. и ΔV (см. рис.) зависит от природы пирамидального атома и заместителей. Так, энергетич. барьер П. и. NH_3 ~ 24,7 кДж/моль (время жизни пирамидальной конфигурации $\tau = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$ с). Он мало меняется при замещении атомов H на группы с близкой электроотрицательностью [~ 9,6 кДж/моль для CH_3NH_2, 18.4 кДж/моль для $(CH_3)_2NH$], резко уменьшается в случае более электроположит. лигандов (напр., $LiNH_2$) и повышается в случае более электроотрицат. заместителей (~ 251,4 кДж/моль для NF_3).

С увеличением порядкового номера элемента в одной подгруппе барьеры П. и. однотипных соед. (а следовательно, и устойчивость пирамидальной конфигурации) резко возрастают, что позволяет препаративно разделять энантиомеры, напр. в случае $CH_3(C_3H_7)PC_6H_5$. *Для пирамидальной* конфигурации PH_3 $\tau = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$ с, для $(CH_3)_3P$ – 2 ч, для AsH_3 – 1,4 ч. Синтезированы также оптически активные



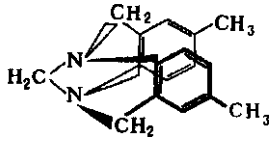
Изменение потенц. энергии V пирамидальной молекулы $ЭR_3$ (симметрия C_{3v}) в зависимости от изменения угла RЭR в процессе пирамидальной инверсии.

соед. As(III), сульфониевые соли, сульфоксиды, эфиры сульфиновой к-ты и сульфиниламины.

Электронные факторы, стабилизирующие переходное состояние П. и., могут изменить геометрию молекулы от пирамидальной до плоской. Напр., барьер П. и. H_2NCHO (плоская конфигурация) ~4,6 кДж/моль, что объясняется *p*–*p*-сопряжением в плоском переходном состоянии. Этот эффект обусловливает также плоскую геометрию пирроллов и соед., содержащих связи Si—N или P—N.

При включении атома Э в малый цикл (азиридины) или пятичленный цикл (пирролидины) барьер П. и. повышается из-за дестабилизирующих плоское переходное состояние угловых напряжений (напр., в N-метилазиридине барьер П. и. ~89,2 кДж/моль). Тот же эффект отмечен для изопропилоксираниевого иона и циклопропилид-аниона.

Впервые соед. с пирамидальной конфигурацией молекул в оптически активной форме – основание Трегера (ф-ла I) – получил В. Прелог в 1944.

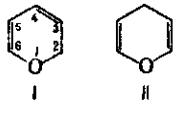


I

Вейлстеке А., Основы теории квантовых усилителей и генераторов, пер. с англ., М., 1963; Зефиров Н. С., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1977, т. 22, № 3, с. 261–74; Потапов В. М., Стереохимия, 2 изд., М., 1988.

М. Е. Клецкий.

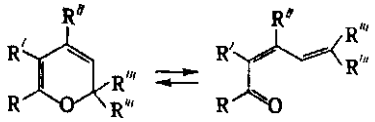
ПИРА́НЫ, мол. м. 82,10. Различают α-П. (2*H*-П.; ф-ла I) и γ-П. (4*H*-П.; II).



I II

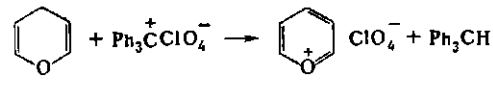
Незамещенный α-П. не выделен. Св-ва нек-рых замещенных α-П.: 2-метил-α-П. – т. кип. 106–111 °С; d_4^{20} 0,907; n_D^{20} 1,4542; 2,4,6-трифенил-α-П. – т. пл. 225 °С.

Для производных α-П. характерно быстрое и обратимое равновесие с *цис*-диенонами:

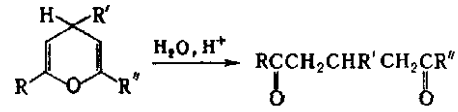


γ-П. – бесцв. жидкость; т. кип. 84 °С (с разл.); n_D^{20} 1,4559; хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Нестабилен, разлагается при стоянии на воздухе при комнатной т-ре; введение заместителей стабилизирует пирановый цикл.

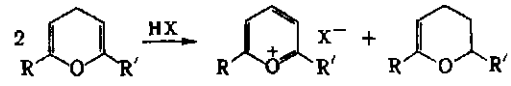
Каталитич. гидрирование γ-П. приводит к тетрагидропирану; взаимод. с трифенилметилперхлоратом – к перхлорату пирилия:



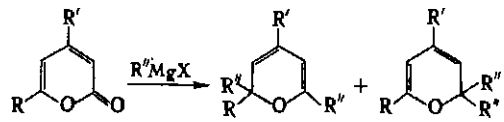
При гидролизе в кислой среде γ-П. легко раскрывают цикл с образованием 1,5-дикетонов:



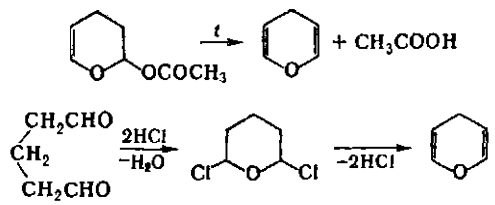
Для γ-П. характерна также способность к диспропорционированию под действием протонных и апротонных к-т, напр.:



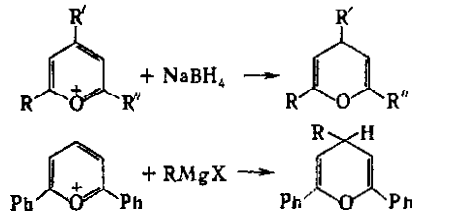
Замещенные α-П. получают гл. обр. взаимод. α-пиронов с магнийорг. соед., напр.:



γ-П. синтезируют пиролизом 2-ацетокси-3,4-дигидропирана (350 °С) или циклодегидратацией глутарового альдегида под действием конц. HCl с послед. дегидрохлорированием промежут. 2,6-дихлортетрагидропирана:

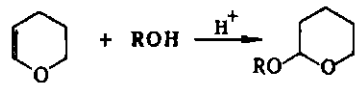


Наиб. разработанные методы получения производных γ-П. – восстановление соответствующих *пирилия солей* боргидридами щелочных металлов или их взаимод. с магнийорг. соед.:



По сравнению с П. их восстановленные формы – 2,3-дигидро-γ-П. и тетрагидропираны – более доступны и устойчивы.

2,3-Дигидро-γ-П. (т. кип. 85,4–85,6°С, d_4^{20} 0,9261, n_D^{20} 1,4420) легко образует продукты присоединения по двойной связи и применяется в орг. синтезе в качестве тетрагидропиранильной защиты для спиртов:



Спирт м. б. регенерирован обработкой водным р-ром к-ты. Получают 2,3-дигидро-γ-П. дегидратацией тетрагидрофурфурилового спирта над Al_2O_3 при 280–350°С.

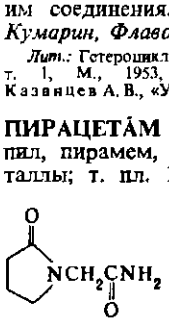
Тетрагидропиран получают нагреванием 1,5-пентандиола с 60%-ной H_2SO_4 или каталитич. гидрированием γ-П. и 2,3-дигидро-γ-П. в присут. Pd/C.

Др. наиб. важные производные П. – *пироны* и родственные им соединения. См. также *Бензопираны, Дибензопираны, Кумарин, Флавоны.*

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 269–310; Дрыгина О. В., Гарновский А. Д., Казанцев А. В., «Успехи химии», 1985, т. 54, в. 12, с. 1971–96.

Р. А. Караханов, В. И. Келарев.

ПИРАЦЕТА́М (1-карбамоилметил-2-пирролидон, ноотропил, пирамем, нормабрейн), мол. м. 142,16; бесцв. кристаллы; т. пл. 151–155°С; хорошо раств. в воде, хуже – в этаноле. Получают действием эфира хлоруксусной к-ты на лактимный эфир бутиролактама с послед. аммонолизом продукта.

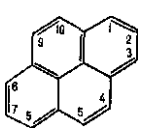


П. – ноотропное ср-во; улучшает интегративную деятельность мозга, повышает его устойчивость к повреждающим воздействиям (кислородная недостаточность, интоксикации, травмы и др.) благодаря благоприятному влиянию на метаболизм нервной ткани, улучшению кровоснабжения мозга, снижению тромбообразования. Применяют для восстановления нарушений внимания, памяти, речи, а также с целью облегчения острых симптомов абстиненции и уменьшения интеллектуальной недостаточности при хронич. алкоголизме.

Лит.: Островская Р. У., в кн.: Антидепрессанты и ноотропы, Л., 1987, с. 101–13; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., ч. 1, М., 1984, с. 116. Воронина Т. А., в кн.: Фармакология ноотропов, под ред. А. В. Вальдмана, М., 1989.

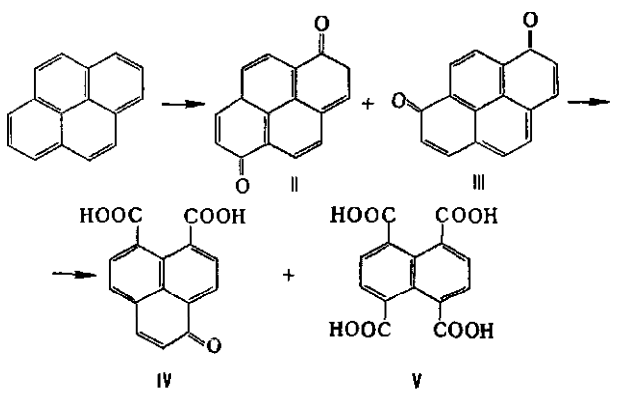
Р. У. Островская.

ПИРЕ́Н (ф-ла I), мол. м. 202,26; бесцв. кристаллы; т. пл. 150°С (с возг.), т. кип. 399°С; d_4^{20} 1,277. Раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, $CHCl_3$, CS_2, не раств. в воде. В р-ре флуоресцирует голубым цветом; с пикриновой к-той в спиртовом р-ре образует пикрат *темно-красного* цвета (т. пл. 222°С), с тетранитрометаном – соед. темно-фиолетового цвета, с трииитробензолом – желтого (т. пл. 245°С).

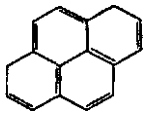


I

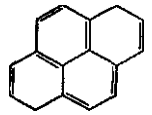
При хлорировании, бромировании, нитровании П. легко образует моно-, ди-, три- и тетразамещенные продукты, содержащие заместители в положениях 1, 1,6, 1,8, 1,3,6 и 1,3,6,8. При окислении хромовой смесью П. превращ. в пиренхиноны (ф-лы II и III; т. пл. соотв. 309 и 270°С); дальнейшее окисление приводит к производным феналена (IV) и нафталина (V):



Над сернисто-молибденовым катализатором П. гидрируется в 4,5-дигидро- и 4,5,9,10-тетрагидропирены, над никелевым – в 1,2,3,6,7,10-гексагидропирен; действием Na в р-ре NH_3 или эфира восстанавливается в дигидропроизводное, представляющее собой смесь соед. VI и VII:



VI



VII

В эфирном р-ре П. присоединяет Li с образованием производного, р-ция к-рого с CO_2 дает 1,8-дигидропиренкарбоновую к-ту.

П. выделяют из кам.-уг. смолы. Применяют в произ-ве нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой к-ты, монокристаллы – для изготовления сцинтилляц. счетчиков.

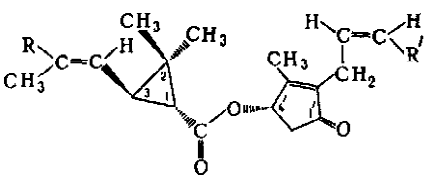
П. раздражает кожу, дыхат. пути и глаза; ПДК 0,1 мг/м³.

Лит.: Клар Э., Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 2, М., 1971, с. 136.

Г. И. Пуа.

ПИРЕТРИ́НЫ, прир. инсектициды, содержащиеся в цветках многолетних трав родов Pyrethrum (Chrysanthemum, Tanacetum), в особенности ромашки далматской (P. cinerariifolium, или Tanacetum cinerariifolium), культивируемой гл. обр. в Кении, Руанде, Танзании и Эквадоре. Оптически активные высококипящие жидкости, раств. в большинстве орг. р-рителей, практически не раств. в воде; легко окисляются на воздухе, особенно на свету, гидролизуются щелочами.

По хим. природе П. – сложные эфиры общей ф-лы I:

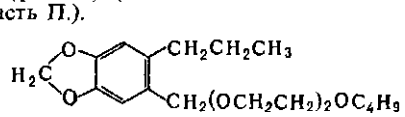


I

В состав прир. смеси входят эфиры (+)-транс-хризантемовой к-ты и циклич. кетоспиртов (пиретролона, цинеролона, жасмолона) – пиретрин I, цинерин I, жасмолин I (в ф-ле R = CH_3, R′ = $CH{=}CH_2$, CH_3, C_2H_5) и эфиры (+)-транс-пиретриновой к-ты и тех же кетоспиртов – пиретрин II, цинерин II, жасмолин II [R = $CH_3OC(O)$; R′ = $CH{=}CH_2$, CH_3, C_2H_5]. Пиретрины I и II составляют ок. 70%, цинерины I и II – 19–24%, жасмолины I и II – 7–9%. Однако соотношение этих в-в может меняться в зависимости от сорта ромашки, условий ее выращивания и сбора.

Все П., образующиеся в растениях, имеют (1*R*, 3*R*, 4′*S*)-конфигурацию; расположение групп R и R′ – соотв. *E* и *Z*.

П. – инсектициды контактного действия. Наиб. сильный – пиретрин I, к-рый быстро всасывается в организм насекомого и поражает нервную систему, нарушая процесс передачи нервных импульсов по аксонам. Его действие дополняет пиретрин II, вызывающий почти мгновенный паралич насекомых («нокдаун»). Активность П. возрастает в неск. раз при добавлении к ним синергистов, напр. пиперонилбутоксида (ф-ла II) (в кол-ве 2–10 весовых частей на 1 весовую часть П.).



II

Для выделения П. размолотые сухие цветки экстрагируют гексаном (*либо дихлорэтаном, керосином и т. п.*), отгоняют р-ритель и полученный 30%-ный концентрат для очистки экстрагируют метанолом с послед. обработкой активир. углем. Используя комбинации из несмешивающихся р-рителей (полярного и неполярного), напр. метанол – керосин, петролейный эфир – ацетонитрил или нитрометан, совмещают экстракцию и очистку, получая 50–90%-ный концент-

рат, к-рый разбавляют маслами до стандартной товарной концентрации (20 или 25%).

Из-за склонности к фотоокислению П. непригодны для применения в полевых условиях; их используют обычно в жилых помещениях и в пищ. пром-сти, иногда в животноводстве. Для теплокровных животных П. сравнительно малотоксичны ($ЛД_{50}$ 570–1500 мг/кг).

Применяют П. гл. обр. в аэрозольной упаковке, в смеси с синергистами, иногда с добавкой антиоксидантов или в комбинации с др. инсектицидами; используют также эмульгирующиеся концентраты, микрокапсулир. препараты и содержащие П. противомоскитные тлеющие спирали.

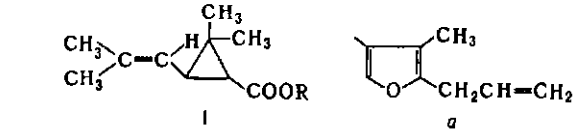
П. в виде пиретрума (порошка растертых цветков) применяют с древних времен; в Европу он завезен в нач. 19 в. с Кавказа. Мировое произ-во П. (в виде сухих цветков со средним содержанием П. 1,3%) в связи с ростом произ-ва синтетич. *пиретроидов* снизилось с 23 000 т (1975) до 10 000 т (1984).

Лит.: Pyrethrum: the natural insectide, ed. by J. E. Casida, N. Y.–L... 1973; Casida J. E., «Environmental Health Perspectives», 1980, v. 34, p. 189–202.

Г. С. Швиндлерман.

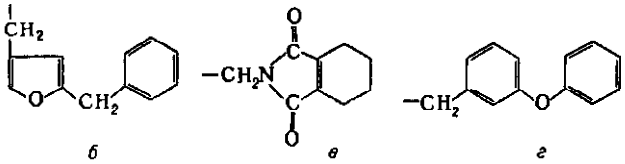
ПИРЕТРО́ИДЫ, группа инсектицидов, синтетич. аналогов прир. *пиретринов*, к к-рой относят соед., сходные с ними по характеру и механизму физиол. действия, но иногда существенно различающиеся по хим. строению.

Наиб. изучены эфиры хризантемовой к-ты (т. наз. П. первого поколения; ф-ла I), напр. аллетрин (R = *а*), ресметрин (R = *б*), тетраметрин (R = *в*), фенотрин (R = *г*). Соед. обладают высокой инсектицидной активностью, но, как и прир. пиретрины, легко окисляются на свету и поэтому используются гл. обр. в закрытых помещениях против бытовых насекомых. Таким же действием обладает кадетрин (II).

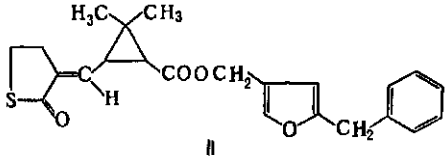


I

а

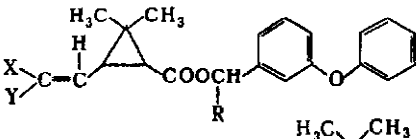


б *в* *г*

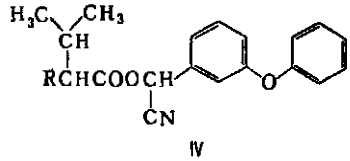


II

Более стабильны к окислению П. второго поколения – эфиры 3-(2,2-дигалогенвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновых к-т, напр. перметрин (III; X = Y = Cl, R = H), $ЛД_{50}$ 450 мг/кг (крысы); циперметрин (III; X = Y = Cl, R = CN), $ЛД_{50}$ 200 мг/кг; дельтаметрин (III; X = Y = Br, R = CN), $ЛД_{50}$ 128 мг/кг; а также фенвалерат (IV; R = 4-ClC_6H_4), $ЛД_{50}$ 451 мг/кг.



III

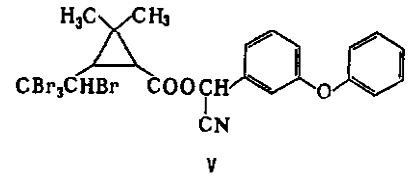


IV

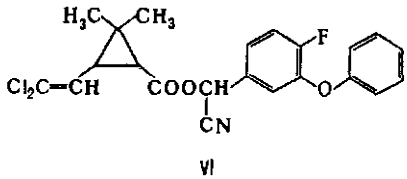
Эти соед. обладают широким спектром действия, эффективны при очень малых нормах расхода – обычно от 16 до 300 г/га, а для дельтаметрина, самого активного из совр. инсектицидов, норма расхода 5–20 г/га. Их используют для обработки хлопчатника, а также для мн. других с.-х. культур и садов. Перметрин, кроме того, находит применение против бытовых насекомых, для обработки тканей и тарных материалов.

Недостатки описанных П. – высокая токсичность для пчел и рыб, отсутствие системного действия и непригодность для борьбы с почвообитающими насекомыми.

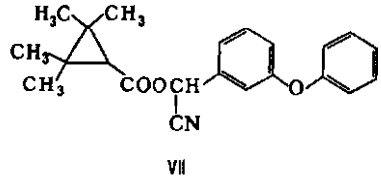
Предложены П. третьего поколения. К ним относятся цигалотрин (III; X = CF_3, Y = Cl, R = CN), флуцитринат (IV; R = 4-$CHF_2OC_6H_4$) и флувалинат (IV, R = 2-Cl-4-$CF_3C_6H_3NH$), а также тралометрин (V), цифлутрин (VI), фенпропатрин (VII), бифетрин (VIII), циклопротрин (IX; $ЛД_{50}$ 5000 мг/кг) и этофенпрокс (X), к-рый в отличие от других П. не содержит сложноэфирной группы. Нек-рые из этих П. обладают высокой активностью против клещей, меньшей токсичностью для пчел, птиц и рыб.



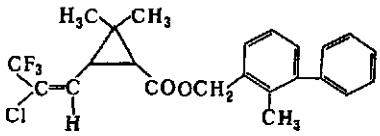
V



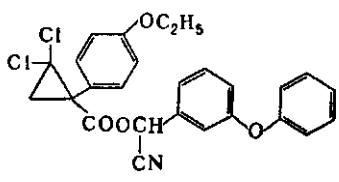
VI



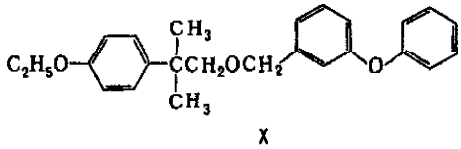
VII



VIII



IX



X

П. – инсектициды контактного и кишечного действия. Они очень быстро всасываются в организм через наружные покровы и нарушают процессы передачи нервных импульсов, вызывая паралич и гибель насекомых.

Инсектицидная активность П. зависит от их стереохим. конфигурации и изомерного состава. Не все изомеры равноценны по активности и токсичности. Так, для П. ф-л IV–VII наиб. активны соед. с *S*-конфигурацией α-циано-3-феноксибензильной группировки (у соед. с *R*-конфигурацией инсектицидная активность резко падает или вообще исчезает). Как правило, П. получают в виде смеси изомеров с преобладанием наиб. активного.

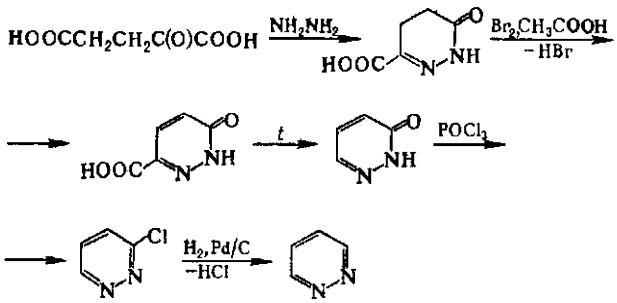
Доля П. на мировом рынке инсектицидов в 1987 составила 22% (по сравнению с 1% в 1976).

Лит.: Мельников Н. Н., Пестициды. Химия, технология и применение, М., 1987, с. 170–91; Casida J. E., «Environmental Health Perspectives», 1980, v. 34, p. 189–202; Naumann K., в кн.: Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd 7, hrsg. von R. Wegler, B. – Heidelberg – N. Y., 1981, The pyrethroid insecticides, ed. by J. P. Leahey, L. – Phil., 1985. *Г. С. Швиндерман.*

ПИРИДАЗИ́Н (1,2-диазин, ойазин), мол. м. 80,09; бесцв. жидкость; т. пл. −8 °С, т. кип. 208 °С, 48 °С/1 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1054; n_D^{20} 1,5218; pK_a 2,33 (20 °С); γ 0,047 Н/м (34 °С); μ $13{,}14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{обр}$ −278,4 кДж/моль. Раств. в воде, спиртах, бензоле, диэтиловом эфире, не раств. в петролейном эфире. Производные: гидрохлорид, т. пл. 161–163 °С; пикрат, т. пл. 170–175 °С (с разл.); комплекс с $PtCl_4$, т. пл. 180 °С. Молекула П. плоская.

С большим трудом вступает в р-ции с электроф. агентами. С алкилгалогенидами образует соли по одному атому N, с оксониевыми солями – по обоим, с аминирующими агентами – соли моно-N-аминопиридазиния. При взаимод. с надкислотами окисляется до моно- и ди-N-оксидов П. С магнийорг. соед. образует 4-замещенные, с литийорг. соед. – 3-замещенные; р-ция идет через продукты присоединения, к-рые далее м. б. окислены до производных П. Дейтероводородный обмен под действием смеси CH_3OD–CH_3ONa происходит преим. по положению 4. Гомолитич. бензилирование П. приводит к получению 4-бензилпиридазина, бензоилирование – к смеси 4-бензоил- и 4,5-дибензоилпиридазинов. При фотолизе П. в газовой фазе происходит раскрытие цикла с образованием азота и винилацетилена, при восстановлении Na в спирте – с образованием тетраметилендиамина. При комнатной т-ре П. легко вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом, давая аддукт состава 2:1; при 300 °С изомеризуется в пиримидин. Для 3- и 4-метилпиридазинов характерна конденсация с бензальдегидом по метильной группе.

П. получают взаимод. гидразина с диацеталем малеинового альдегида или с α-кетоглутаровой к-той с послед. превращениями, напр. по схеме:



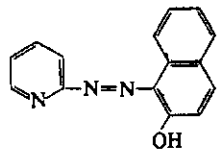
Др. способы получения П. и его замещенных: восстановление 3-хлор и 3,6-дихлорпиридазинов, декарбоксилирование пиридазинкарбоновых к-т, взаимод. 2,5-диацетокси- или 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана с гидразином.

Методы синтеза основных функцион. производных П. – галогенопиридазинов, аминопиридазинов и пиридазинонов: 4- и 5-галогенопроизводные получают обычно циклизацией соед. с открытой цепью, 3- и 6-производные – путем галогенирования соотв. замещенных пиридазинов с помощью $POCl_3$, PCl_5 или PBr_5; аминопиридазины – взаимод. галогенопиридазинов с NH_3, аминами или мочевиной; пиридазиноны – заменой галогена в галогенопроизводных П. на алкоксигруппу с послед. гидролизом.

Замещенные П. проявляют биол. активность (пестицидную, антивирусную, антибактериальную); нек-рые конденсированные П. входят в состав лек. ср-в (напр., апрессин, непрессол). 3,6(1*H*,2*H*)-Диоксопиридазин – селективный регулятор роста растений.

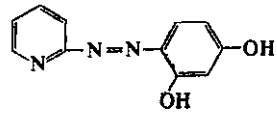
Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 119–43; Comprehensive heterocyclic chemistry, N. Y., 1984, v. 2, pt 2A, p. 1–98; v. 3, pt 2B, p. 1–56 Tišler M., Stanovnik B., в сб.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 24, N. Y., 1979, p. 363–45. *В. Ф. Седова.*

ПИРИДИЛАЗОНАФТО́Л [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ПАН, HR], мол. м. 249,26; оранжево-красные кристаллы; т. пл. 137 °С; практически не раств. в воде, хорошо раств. в ацетоне, спиртах, бензоле, CCl_4. На константы кислотной диссоциации ПАН, положения максимумов его спектрах поглощения и молярные коэф. поглощения сильно влияют природа р-рителя и диэлектрич. проницаемость среды. В системе $CHCl_3$ – вода pK_a (H_2R^+) 2,9, pK_a (HR) 11,5; в 20%-ном водном р-ре диоксана pK_a (H_2R^+) 1,9, pK_a (HR) 12,2. Используют ПАН в качестве реагента для фотометрич. и экстракционно-фотометрич. определения Cu, Al, Ga, Tl, Sc, Sn, Bi, Mo, Pu и др. В качестве металлохромных индикаторов при комплексонометрич. титровании мн. переходных металлов применяют ПАН или его комплексное соед. с Cu(II) (переход окраски от красной к желтой или от фиолетовой к зеленой соотв.).



Лит. Иванов В. М., Гетероциклические азотсодержащие азосоединения, М., 1982. *В. М. Иванов.*

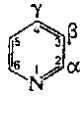
ПИРИДИЛАЗОРЕЗОРЦИ́Н [4-(2-пиридилазо)резорцин, 2-(2,4-дигидроксифенилазо)пиридин, ПАР, H_2R], мол. м. 215,2; красные кристаллы; хорошо раств. в воде, хуже – в этаноле, ацетоне, практически не раств. в бензоле и CCl_4. В водном р-ре pK_a (H_3R^+) 3,1, pK_a (H_2R) 5,6, pK_a (HR^-) 11,9. В спектрах поглощения имеются максимумы при 395, 383, 415 и 485 нм с коэф. молярного погашения ($\varepsilon \cdot 10^{-4}$) 1,55, 1,75, 259 и 1,73, соответствующие формам H_3R^+, H_2R, HR^- и R^{2-}. На константы диссоциации сильно влияют природа р-рителя и концентрация р-ра.



ПАР применяют в качестве металлохромного индикатора при комплексонометрич. титровании катионов разл. переходных элементов (нереход окраски от красной к желтой при прямом титровании) и косвенном титриметрич. определении анионов [титрант – р-р соли Pb(II)], а также в качестве реагента для фотометрич. определения мн. металлов, в частности Cu, Ga, In, Ti, Pb, V, Nb, Ta, U, Co, Pd.

Лит. Иванов В. М., Гетероциклические азотсодержащие азосоединения, М., 1982. *В. М. Иванов.*

ПИРИДИ́Н, мол. м. 79,1; бесцв. жидкость со специфич. запахом; т. пл. −42,7 °С, т. кип. 115,4 °С/760 мм рт. ст., 13,2 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9819; n_D^{20} 1,5095; μ $7{,}30 \times 10^{-30}$ Кл·м; γ $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ Н/м (25 °С); η 0,885 мПа·с (25 °С); C_p 135,62 кДж/(моль·К) (17 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ −2783 кДж/моль. Смешивается во всех отношениях с водой и большинством орг. р-рителей; с водой образует азеотропную смесь (т. кип. 94 °С, 58% по массе П.).



П. – основание (pK_a 5,20). С неорг. к-тами образует устойчивые соли, с алкилгалогенидами – *пиридиния соли*, с галогенидами металлов, SO_2, SO_3, Br_2, H_2O – комплексные соединения. Характерные производные: $(C_5H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_2$ (т. пл. 262–264 °С, с разл.), $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ (т. пл. 177–178 °С).

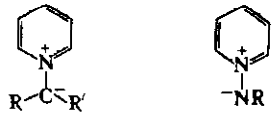
Обладает ароматич. св-вами; содержит 6π-электронов, образующих единую замкнутую систему, в к-рой из-за отрицат. индукц. эффекта атома N электронная плотность у атомов С, особенно в положениях 2, 4 и 6, понижена (π-дефицитный гетероцикл).

Электроф. замещение протекает с большим трудом (П. по способности к электроф. замещению близок к нитробензолу) и идет в положение 3. Большинство этих р-ций протекает в кислой среде, в к-рой исходным сосд. является уже не сам П., а его соль. П. нитруется лишь под действием $NaNO_3$ или KNO_3 в дымящей H_2SO_4 при т-ре 300 °С, образуя с небольшим выходом 3-нитропиридин; сульфируется олеумом в присут. сульфата Hg при 220–270 °С до пиридин-3-сульфокислоты. При действии на П. ацетата ртути при 155 °С образуется 3-пиридилмеркурацетат; при более высоких т-рах – ди- и полизамещенные производные. Действие Br_2 в олеуме при 300 °С приводит к смеси 3-бром- и 3,5-дибромпиридинов. При более высокой т-ре (ок. 500 °С) р-ция идет по радикальному механизму; продукты р-ции – 2-бром- и 2,6-дибромпиридины. К радикальным р-циям относится и взаимодействие П. с фенилдиазонийгидратом (*р-ция Гомберга–Бахмана–Хея*), в результате чего образуется смесь, содержащая 55% 2-фенил-, 30% 3-фенил- и 15% 4-фенилпиридина.

Нуклеоф. замещение в П. протекает по положениям 2 и 4 и легче, чем в бензоле, напр. синтез 2-аминопиридина при взаимодействии П. с амидом натрия (см. *Чичибабина реакция*).

П., как правило, устойчив к окислителям, однако при действии надкислот легко образует N-оксид пиридина (см. *Аминов N-оксиды*), в к-ром электронная плотность на атомах С-2 и С-4 повышена по сравнению с П. При 300 °С под действием $FeCl_3$ П. окисляется в смесь изомерных дипиридилов общей ф-лы $C_5H_4N—C_5H_4N$. Каталитич. гидрирование в присут. Pt или Ni, восстановление Na в спирте, а также электрохим. восстановление приводит к пиперидину (последний способ применяется в пром-сти). Более жесткое восстановление П. сопровождается расщеплением цикла и дезаминированием.

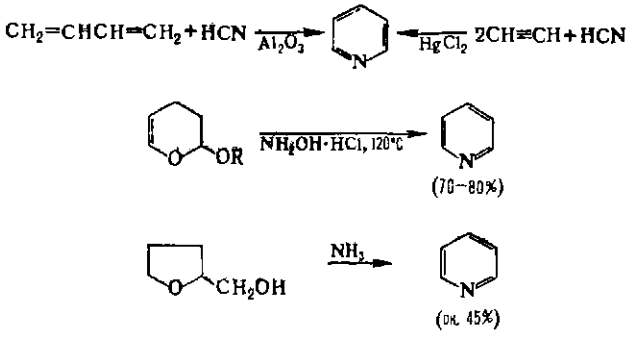
Присоединение карбенов к П. или депротонирование ионов N-алкилпиридиния приводит к илидам пиридиния общей ф-лы I, взаимодействие П. с нитренами или депротонирование солей N-аминопиридиния – к иминам пиридиния общей ф-лы II.



I II

Соед. обоих типов легко вступают в р-ции циклоприсоединения, характерные для 1,3-диполярных систем.

П. выделяют гл. обр. из кам.-уг. смолы (содержание ок. 0,08%), продуктов сухой перегонки дерева, торфа или кости. Синтетически он м. б. получен след. р-циями:



П. и его производные – основа *пиридиновых алкалоидов*, а также ми. лек. ср-в. Используют П. также в синтезе красителей, инсектицидов, применяют для денатурации спирта. Комплекс П. с SO_3 – пиридинсульфотриоксид – мягкий сульфирующий агент; $C_5H_5NBr_2 \cdot HBr$ – бромирующий агент; $C_5H_5N \cdot HCl$ – реагент для дегидратации эпоксидов и N-деалкилирования, $C_5H_5N \cdot H_2Cr_2O_7$ – окислитель. П. – хороший р-ритель, в т.ч. для мн. неорг. солей ($AgBr$, Hg_2Cl_2 и др.). ПДК паров П. в воздухе ~0,005 мг/л, т. воспл. 23,3 °С.

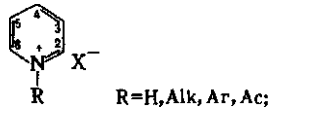
П. впервые выделен Т. Аидерсеном в 1849 из костяного масла; структура П. установлена Дж. Дьюаром и Р. Кернером в 1869.

О производных П. см. *Лутидины, Оксипиридины, Пиколины, Пиридиния соли.*

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 15–117; Pyridine and its derivatives. Suppl. ed. by R. A. Abramovitch, pt 1–4, N. Y., 1974; Pyridine and its derivatives, ed. by E. Klingsberg, pt 1–4, L.–N. Y. Sydney, 1960–64.

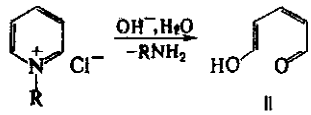
Л. Н. Яхонтов

ПИРИДИ́НИЯ СО́ЛИ, соед. общей ф-лы I. Кристаллы; для иодида N-метилпиридиния т. пл. 123–125 °С, для бромида N-этилпиридиния 135,5 °С. П. с., содержащие низшие N-алкильные заместители, хорошо раств. в воде; увеличение мол. массы ухудшает р-римость.



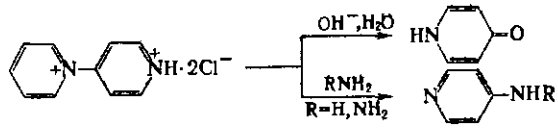
I

Соли N-алкилпиридиния при нагр. до 300 °С претерпевают термич. изомеризацию с образованием смеси α- и γ-алкилпиридинов (см. *Ладенбурга реакция*). Восстанавливаются комплексными гидридами металлов (напр., $NaBH_4$) до 1,2,3,6-тетрагидропиридина с примесью 1,2- и 1,4-дигидросоединений. При действии NaOH на соли N-алкилпиридиния происходит гидролитич. расщепление пиридинового кольца с образованием 5-гидрокси-2,4-пентадиеналя (енольная форма глутаконового альдегида):

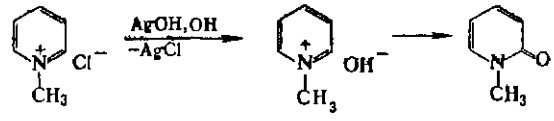


II

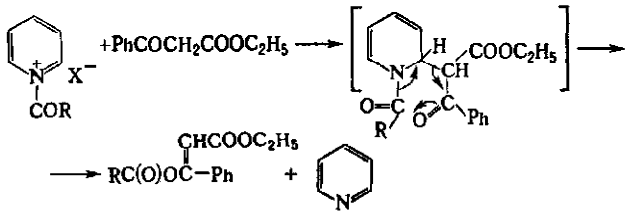
4-Пиридиниопиридинийхлорид, получающийся при нагр. пиридина с $SOCl_2$, под действием разл. агентов превращ. в 4-замещенные пиридины, напр.:



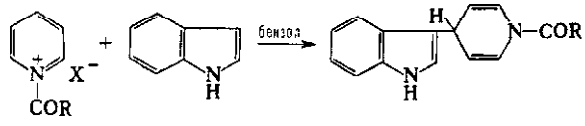
П. с. вступают в р-ции нуклеоф. замещения и присоединения, иногда не свойственные своб. пиридину; напр., при действии влажного AgOH в щелочной среде превращ. в производные 2-пиридона:



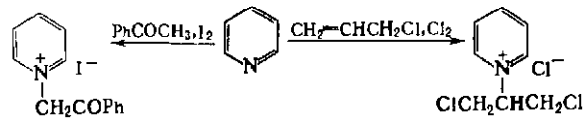
Соли N-ацилпиридиния легко гидролизуются на воздухе; подвергаются нуклеоф. атаке по карбонильному атому С и поэтому являются эффективными ацилирующими агентами, напр.:



При взаимод с активированными ароматич и гетероароматич системами П с выступают в качестве гетарилирующего агента, напр в р-ции



Получают П с взаимод пиридина с к-тами (R = H) или алкилариларилгалогенидами (R = Alk, Ar) Метилирование обычно проводят метилиодидом, иногда применяют диазометан в присут фторборной к-ты В нек-рых случаях соли алкилпиридиния удобно синтезировать взаимод пиридина с реакционноспособным метиленовым соед и иодом или р-цией пиридина с алкеном и галогеном, напр



Соли N-ацилпиридиния получают по р-ции пиридинов с галогенангидридами или ангидридами карбоновых к-т П с также м б получены взаимод пирилиевых солей с аминами

Нек-рые П с – эффективные бактерицидные ср-ва (напр, N-цетилпиридинийхлорид), ПАВ, применяются в орг синтезе

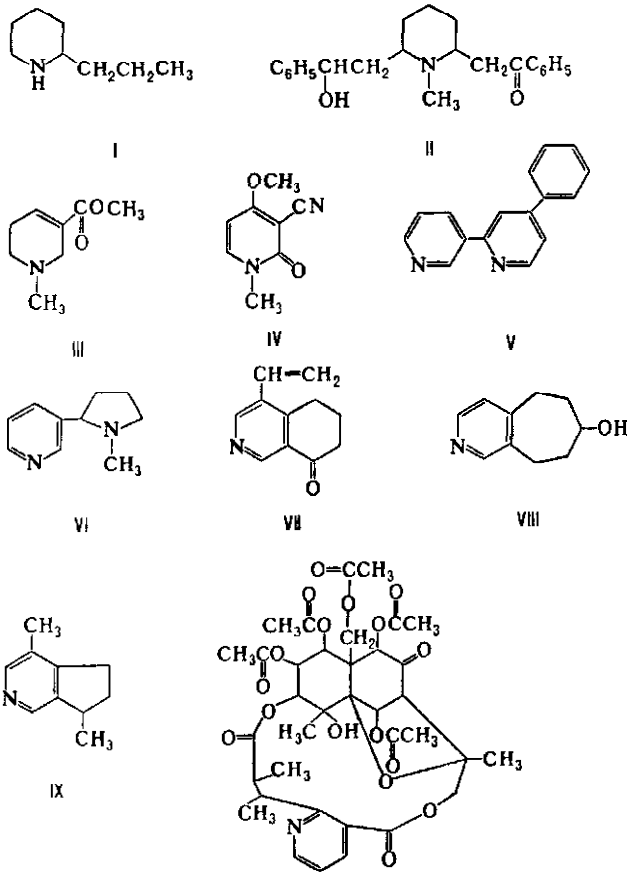
Лит Яхонтов Л Н Маршалкин М Ф в кн Синтезы гетероциклических соединений в 11 Ер 1979, с 21 22 Общая органическая химия пер с англ т 8 М, 1985, с 17–18 *Л Н Яхонтов*

ПИРИДИ́НОВЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ, содержат в молекуле остаток пиридина или пиперидина Широко распространены в природе (найдены в растениях 27 семейств) и включают более 120 представителей П а можно разделить на след группы 1) простые производные пиридина и пиперидина, 2) би- и трициклические неконденсир производные пиридина и пиперидина, 3) бициклические конденсир производные пиридина, 4) сесквитерпеноидные алкалоиды К П а относят также *алкалоиды ликоподиума*

П а первой группы выделены из растений родов болиголов (Conium) семейства зонтичных, лобелия (Lobelia) семейства колокольчиковых, клещевина (Ricinus) семейства молочайных, из коры гранатового дерева (Punica granatum L) семейства гранатовых, плодов арековой пальмы (Areca catechu L) семейства пальмовых Важнейшие представители кониин (ф-ла I) – первый алкалоид, к-рый удалось синтезировать (в 1886), лобелин (II), ареколин (III) и рицинин (IV)

Представители второй группы – *анабазин*, пикотеллин (V) и никотин (VI) Последний является основным алкалоидом табака (Nicotiana tabacum) семейства пасленовых, представляет собой жидкость с т кип 246 °C/730 мм рт ст, d_4 1,018, $[\alpha]_D$ −169 °C, раств в воде Получается из отходов табачного произ-ва Никотин – яд (летальная доза для человека – 40 мг/кг)

П а третьей группы выделены из растений родов горечавка (Gentiana), мытник (Pedicularis), коровяк (Verbascum), валериана (Valeriana), актинидия (Actinidia), подорожник (Plantago) и др Алкалоиды этой группы имеют в своей структуре пиридиновое кольцо, конденсированное с пяти-,



шести- или семичленным циклом, как, напр, у генцианина (VII), педикулинина (VIII) и актинидина (IX)

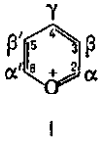
П а четвертой группы выделены из растений рода бересклет (Euonymus) семейства бересклетовых Молекулы этих алкалоидов содержат кроме пиридинового кольца 16-членный макроцикл и сесквитерпеновую часть, представляющую собой полиольный эфир, как у эвонина (X)

Большинство П а – вязкие жидкости с резким запахом или кристаллич в-ва с низкими т-рами плавления Их окисление приводит к образованию пиридинкарбоновых к-т Многие П а ядовиты, напр кониин вызывает паралич двигательных нервов Нек-рые применяются в медицине, в частности лобелин – как стимулятор дыхания

Лит Орехов А П, Химия алкалоидов, 2 изд, М, 1955 Crombie L [a o] «J Chem Soc Chem Comm», 1978, v 3, p 107–08 *С Ф Арипова*

ПИРИДО́НЫ, см *Оксипиридины*

ПИРИЛИЯ СО́ЛИ (соли пироксония), содержат в молекуле катион пирилия структуры I



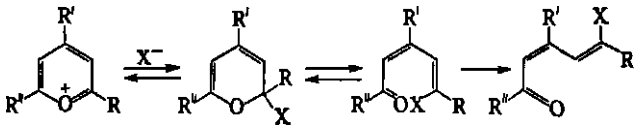
I

Для П с, как и для *бензопирилия солей*, характерны р-ции с нуклеофилами, взаимод с электрофилами по гетерокольцу неизвестно Среди превращений П с различают р-ции с сохранением пиранового кольца, его раскрытием, а также р-ции рециклизации с образованием новых циклич систем

Р-ции первого типа включают превращ заместителей, связанных с пирилиевым кольцом (напр, декарбоксилирование, конденсация, замещение и др), и присоединение нуклеоф агентов в положения 2, 4 и 6 с образованием α- или γ-аддуктов либо продуктов их окисления

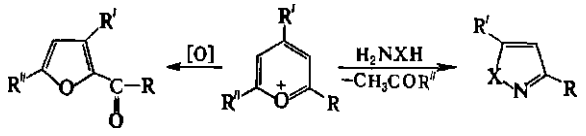
Р-ции с раскрытием цикла, характерные для α-аддуктов, протекают, как правило, через нестабильные промежут

продукты, к-рые могут подвергаться гидролитич. расщеплению или изомеризоваться, напр



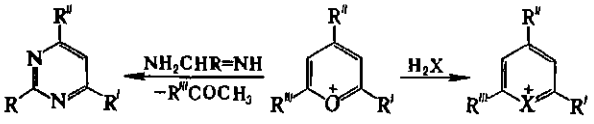
X = H, OH, CN, NR_2, Alk, Ar и др.

Рециклизация П. с. с вовлечением присоединившегося нуклеофила или имеющегося в цикле заместителя может происходить с образованием 5–7-членных гетеро- и карбоциклов. Пятичленные гетероциклы образуются, напр., при окислении П. с или их взаимод. с 1,2-бифункцион нуклеофилами:



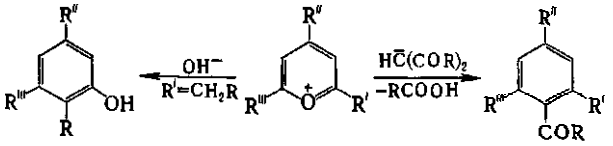
X=O,NH

Образование нового шестичленного гетероцикла может происходить как с сохранением углеродного скелета, так и с его изменением, напр.:

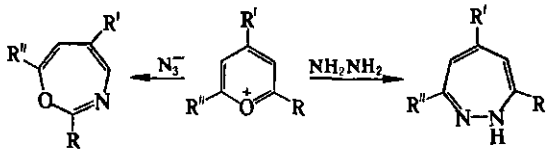


X=O,NR,S,PR,Se

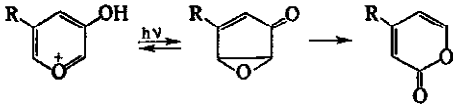
Формирование карбоциклич. шестичленных соед. осуществляется в р-циях с СН-кислотами и при взаимод. α-алкилзамещенных П. с. со щелочами или вторичными аминами, напр.:



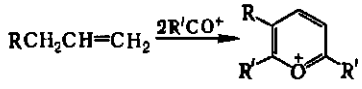
Образование семичленных соед. наблюдается в р-циях П. с., напр., с азидами и гидразином:

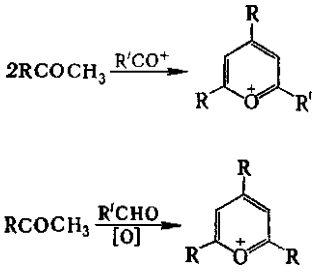


Для П. с. характерны фотоперегруппировки, напр.:



П. с. синтезируют из соед., содержащих пирановый цикл, или конденсационными методами – ацилированием олефинов или метил(метилен)кетонов, конденсацией метилкетонов с альдегидами, дикетонами, ортоэфирами, ацеталями, напр.:





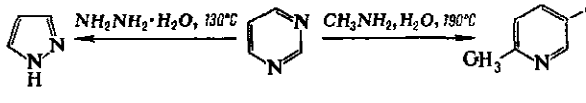
П. с. – промежут. продукты в орг. синтезе, фотосенсибилизаторы, ингибиторы коррозии, фото- и термохромные соединения.

Лит. Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. Н., Кузнецов Е. В., Препаративная химия пиридиевых солей, Ростов н/Д., 1972; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 15–26; Pyrylium salts: synthesis, reactions and physical properties, в сб. Advances in heterocyclic chemistry, Suppl. 2, N. Y., 1982; Kuznetsov E. V., Shcherbakova I. V., Balaban A. T., в сб. «Advances in heterocyclic chemistry», v. 50, N. Y., 1990, p. 157–254. См. также лит. при ст. *Бензопирилия соли*.

Е. В. Кузнецов

ПИРИМИДИ́Н, мол. м. 80,09; бесцв. ромбич. кристаллы со специфич. запахом, содержат в элементарной ячейке 4 молекулы; кольцо П. практически плоское; т. пл. 22,5 °С, т. кип. 123–124 °С; n_D^{20} 1,4998; μ $6{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; слабое основание, pK_a 1,3. Легко раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Производные: сульфат, т. пл. 95 °С; нитрат, т. пл. 135 °С; пикрат, т. пл. 156 °С; перхлорат, т. пл. 192 °С

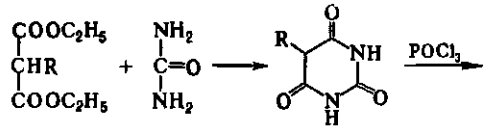
П. устойчив в холодных р-рах щелочей, медленно разлагается в кипящем 1 н. р-ре NaOH. Нуклеоф. атака П. происходит в электронодефицитные четные положения, электрофильная – по атомам N или атому С-5. Нуклеоф. р-ции часто происходят с раскрытием цикла и сопровождаются послед. рециклизацией, напр. при действии гидразина или метиламина:

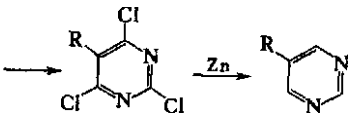


С магний- и литийорг. соединениями П. образует в мягких условиях 4-алкил(арил)-3,4-дигидропроизводные. П. не вступает в р-ции нитрования, сульфирования; в виде соли бромируется в положение 5. При активации кольца одним или неск. электронодонорными заместителями (амино-, гидроксигруппа и др.) возможны р-ции нитрования, нитрозирования, сульфирования, азосочетания, формилирования и др. в положение 5. Под действием алкилгалогенидов, борфторида триэтилоксония и др. электроф. агентов П. превращ. в моно- или бисчетвертичные соли; легкость кватернизации существенно зависит от характера заместителей в кольце. Под действием арильных радикалов, генерированных из солей *n*-нитрофенилдиазония, П. вступает в р-ции гомолитич. замещения с образованием 2- и 4-арилзамещенных.

Окисление П. H_2O_2 и надкислотами приводит к N-оксиду, каталитич. гидрирование (на Pd или Pt) – к тетрагидропроизводным.

П. и его производные обычно получают конденсацией β-карбонильных соед. (или их эквивалентов, напр. ацеталей, енаминов и др.) с формамидом, амидинами, мочевиной, тиомочевиной или гуанидином, напр.:



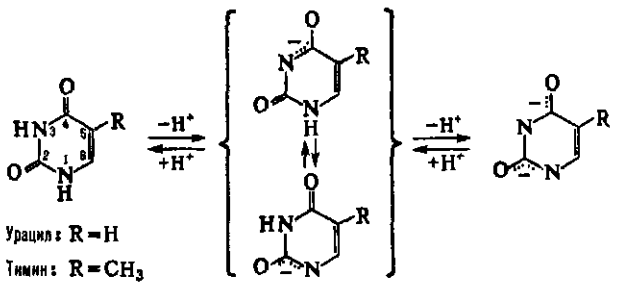


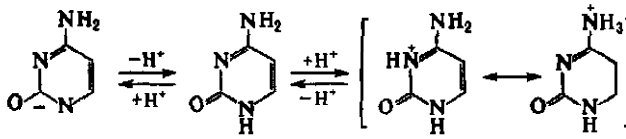
Сам П. синтезируют обычно конденсацией 3-аминоакролеина с мочевиной или каталитич. восстановлением 2-хлор, 2,4-дихлор- или 2,4,6-трихлорпроизводных П в присут. оснований.

Ядро П. входит в состав нуклеиновых к-т, витаминов (напр., B_1), антибиотиков (амицетин, блеомицин), лек. препаратов (барбитураты, пиримидиновые сульфамиды, фторафур, оротовая к-та), сильных ядов (тетродотоксин), коэнзимов (уридинфосфатглюкоза) и др.

Лит Пожарский А Ф, Теоретические основы химии гетероциклов, М, 1985, Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 121–27, Brown D J, The pyrimidines, N Y, L, 1962, suppl 1–2, N Y.–L, 1970–85, Comprehensive heterocyclic chemistry, v 3, Oxf, 1984, p. 57 *О А Загуляева*

ПИРИМИДИ́НОВЫЕ ОСНОВА́НИЯ, производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых к-т, нуклеотидов, коферментов и др. Канонич. П. о. – цитозин (4-амино-2-пиримидон, сокращенно С), тимин (3-метилпиримидин-2,4-дион, Т) и урацил (пиримидин-2,4-дион, U); разл. формы молекул. П. о. (они существуют при разных значениях pH) показаны на схеме.



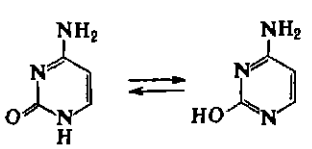


Цитозин

Кроме канонических П. о. в состав нуклеиновых к-т входят т. наз. минорные П. о (см. *Минорные нуклеозиды*), гл. обр. замещенные по атому С-5 – 5-метил- и 5-гидроксиметилцитозин, 5-карбоксиметилурацил, а также 5,6-дигидроурацил, N^4-метилцитозин и др.

Специфич. наборы водородных связей между пиримидиновыми и *пуриновыми основаниями* в комплементариых участках цепей (см. *Комплементарность*), а также межплоскостные взаимод. между соседними основаниями в цепи определяют формирование и стабилизацию вторичной и третичной структуры нуклеиновых к-т. Последовательность пуриновых и пиримидиновых оснований в полинуклеотидной цепи определяет генетич информацию ДНК и матричных РНК. Модификация П о в полинуклеотидах под воздействием *мутагенов* может приводить к изменению информац. смысла (точковой мутации).

П. о. представляют собой высокоплавкие (т. пл. $\geqslant 300$ °С) бесцв. кристаллич соед., умеренно раств. в горячей воде, не раств. в этаноле и диэтиловом эфире. Существуют в таутомериых формах (константы таутомерного равновесия $\geqslant 10^5$), напр:



Протонирование и депротонирование П. о. сопровождается изменениями характерных УФ спектров (см. табл.) и реакц. способности.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Основание	Мол м	УФ спектры			pK_a
		Форма молекулы	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}\ 10^{-3}$	
Цитозин	111,1	катион	275	10,03	4,5–4,7,
		нейтральная	268	6,09	12,1–12,3
		анион	283	8,09	
Урацил	112,1	нейтральная	258	8,20	9,35–9,50,
		моноанион	282	5,90	13,9
		дианион	273	7,17	
Тимин	126,1	нейтральная	265	7,90	9,9, 13,9
		моноанион	293	5,19	
		дианион	280	5,97	

Наиб. характерные р-ции П. о. с нуклеофилами – присоединение по связи С=С (гидросульфита, гидроксиламина, галогена и др.) и замещение экзоциклич. аминогруппы цитозина (напр., р-ции с гидроксиламинами, гидразинами). Последняя р-ция значительно облегчается при насыщении связи С=С. Восстановление двойной связи С=С легко осуществляется путем каталитич. гидрирования или действием $NaBH_4$ при УФ облучении. Атом Н у С-5 легко замещается на гидрокси- или аминометильную группу, галоген. При действии P_2S_5 один или оба атома О в урациле и тимине могут замещаться на атом S. При действии на цитозин HNO_2 происходит его дезаминирование с образованием урацила.

Р-ции П. о. с электроф. реагентами (наиб. изучено алкилирование) идут преим. по атомам N-1 и N-3, в меньшей степени – по экзоциклич. аминогруппе цитозина. В щелочной среде идет также алкилирование по атомам О. Довольно легко протекает ацилирование аминогруппы цитозина.

При радиолизе водных р-ров П. о. образуются 5,6-дигидрокси-, 5-гидрокси-6-гидроперокси- и 5-гидроперокси-6-гидрокси-5,6-дигидропиримидины и продукты их дальнейших превращений. Действие УФ излучения ($\lambda > 200$ нм) на водные р-ры П. о. приводит к образованию 5,6-дигидро-6-гидроксипиримидинов (фотогидратов), циклобутановых димеров (через триплетное состояние) с раскрытием связей С=С, нециклобутановых димеров П. о. (через нижнее синглетное возбужденное состояние). Фотогидраты спонтанно превращ. в исходные соед., а циклобутановые димеры дедимеризуются фотохимически.

Различие реакц. способности П. о. позволяет избирательно модифицировать их в составе полинуклеотидов. Такие р-ции лежат в основе определения нуклеотидной последовательности (первичной структуры) нуклеиновых к-т. Взаимод. с соседними основаниями, зависящие от локальной высшей структуры полинуклеотидов, оказывают влияние на скорость модификации П. о. при действии разл. агентов. В связи с этим сопоставление относит. скоростей модификации П. о. используется для изучения вторичной и третичной структуры нуклеиновых к-т.

Как канонические, так и минорные П. о. обычно получают препаративно из нуклеиновых к-т путем кислотного гидролиза и послед. разделения.

Лит Кочетков Н. К. [и др.], Органическая химия нуклеиновых кислот, М., 1970, Бородавкин А В [и др.], Электронная структура, УФ-спектры поглощения и реакционная способность компонентов нуклеиновых кислот, в сб Итоги науки и техники, сер Молекулярная биология, т 14, М, 1977, Шабарова З А, Богданов А А, Химия нуклеиновых кислот и их компонентов, М, 1978, Photochemistry and photobiology of nucleic acids, v 1 (Chemistry), ed by Shi Yi Wang, N Y., 1976. *Э И Будовский*

ПИРИ́Т (от греч. pyrítēs lithos – камень, высекающий огонь) (серный колчедан, железный колчедан), минерал, кубич. полиморфная модификация FeS_2. Содержание серы обычно

близко к теоретическому (54,3%). Часто присутствуют примеси Ni, Co (непрерывный изоморфный ряд с CoS; обычно кобальт-пирит содержит от десятых долей % до неск. % Co), Cu (от десятых долей % до 10%), Au (чаще в виде мельчайших включений самородного золота), As (до неск. %), Se, Tl ($\sim 10^{-2}$%) и др.

П. кристаллизуется в кубич. сингонии; $a = 5{,}4175$, $z = 4$, пространств. группа $Pa3$; крист. решетка построена по типу решетки NaCl, в к-рой атомы Fe занимают положения Na, а гантелеобразные пары S_2^{2-} – положения Cl, и состоит из координац. октаэдров FeS_6, соединенных вершинами с образованием «гантелей» S_2^{2-}. Такая структура характерна также для сульфидов и арсенидов Fe(III), Co(II) и Ni(II) (т. е. катионов с d^2sp^3-гибридизацией).

П. образует кубич., кубооктаэдрич., октаэдрич. или пентагондодекаэдрич. кристаллы латунно-желтого цвета с ярким металлич. блеском. Часто П. находится в виде кристаллич. сростков и друз, сплошных зернистых масс, натечных агрегатов, конкреций. Твердость по минералогич. шкале 6–6,5, плотн. 4900–5200 кг/м^3. На пов-сти Земли П. неустойчив, легко окисляется кислородом воздуха и грунтовыми водами, переходя в гётит α-FeOOH или лимонит $HFeO_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1$–4).

П. – самый распространенный в земной коре минерал класса сульфидов; встречается чаще всего в месторождениях гидротермального происхождения, колчеданных залежах. Крупнейшие пром. скопления пиритовых руд находятся в Испании (Рио-Тинто), СССР (Урал), Швеции (Булиден) и др.

П. – важнейшее сырье для произ-ва серной к-ты. Получаемые при этом остаточные продукты окислит. обжига П. – пиритные огарки используются гл. обр. в произ-ве бетона. Кобальт-пирит – важный источник Co; значит. часть Au и Se – также добывается из пиритовых руд. *Л. Г. Фельдман.*

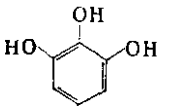
ПИРО... (от греч. рýг – огонь), составная часть тривиальных названий нек-рых соед., получаемых при нагр., напр. пирофосфорная к-та, пировиноградная к-та, пирокатехин, пирогаллол.

ПИРОБЕНЗО́Л, жидкая смесь бензола и его гомологов, получаемая пиролизом бензиновых и керосиновых нефтяных фракций и газов нефтепереработки при 700–900 °С. Характеристика: пределы выкипания 80–175 °С, т. заст. не выше –18 °С, теплота сгорания 41,3 МДж/кг, октановое число 88 и 102 соотв. по моторному и исследоват. методам, содержание S не более 0,02%; к-ты, щелочи, вода и мех. примеси должны отсутствовать. П. – высокооктановый компонент бензинов. По мере расширения использования высокооктановых продуктов каталитич. крекинга и риформинга и др. соединений (напр., метил-*трет*-бутилового эфира) П. утрачивает значение.

Лит.: Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В., Производство высокооктановых бензинов, М., 1981. *В. Г. Спиркин.*

ПИРОВИНОГРА́ДНАЯ КИСЛОТА́, см. *Альдегидо- и кетокислоты.*

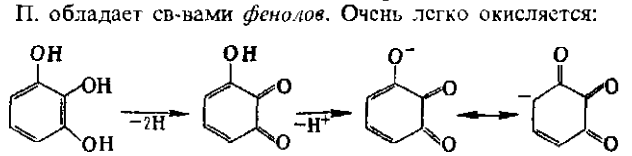
ПИРОГАЛЛО́Л (1, 2, 3-тригидроксибензол, пирогалловая к-та), ф-ла I, мол. м. 126,11; бесцв. кристаллы, сереющие



I

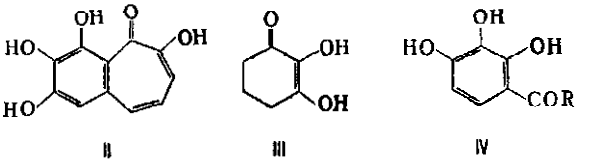
на воздухе; т. пл. 133–134 °С, т. кип. 309 °С, 171,5 °С/12 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,453; n_D^{134} 1,561. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, воде (40 г в 100 г воды, 13 °С), р-рах щелочей, плохо – в бензоле, хлороформе. CCl_4.

П. обладает св-вами *фенолов*. Очень легко окисляется:



1053

Щелочные р-ры П. быстро и количественно поглощают мол. O_2, на чем основано его применение в газовом анализе. П. очень легко восстанавливает соли Ag и Au. Под действием H_2O_2, $NaIO_3$, солей Fe(III) и др. окислителей превращ. в тригидроксибензотрополон (пурпурогаллин; ф-ла II), при соокислении с *о*-бензохиноном или пирокатехином – в др. бензотрополоны. В присут. Ni-Ренея гидрируется до дигидропирогаллола (III).



II III IV

П. легко вступает в р-ции электроф. замещения: галогенирование, сульфирование и др. Бромирование П. Br_2 в CCl_4 приводит к образованию 4,5,6-трибромпирогаллола, при избытке брома – к 1,2,6,6-тетрабром-1-циклогексен-3,4,5-триону. При действии орг. к-т в присут. $ZnCl_2$ П. гладко ацилируется в соед. IV, при ацетилировании превращ. в галлоацетофенон (в ф-ле IV R = CH_3) – протравной краситель ализариновый желтый С, при бензоилировании – в галлобензофенон (в ф-ле IV R = Ph) – ализариновый желтый А. (см. *Протравные красители*).

Для качеств. определения П. используют р-цию с $Fe_2(SO_4)_3$ (сине-фиолетовое окрашивание) или с глицерином в сернокислотной среде (красно-фиолетовое окрашивание, усиливающееся при нагр.). Производные П. – триацетат, т. пл. 165 °С; трибензоат, т. пл. 89–90 °С; трифенилуретан, т. пл. 173 °С.

П. присутствует вместе с др. фенолами в продуктах перегонки древесного угля. В пром-сти П. получают пиролизом (декарбоксилированием) *галловой кислоты*.

Применяют П. в произ-ве красителей для меха и волос; как восстановитель в орг. синтезе, проявляющее в-во в фотографии, поглощающее в-во в газоанализаторах, присадка к смазочным маслам.

П. вызывает дерматозы; $ЛД_{50}$ 0,57 г/кг (мыши, перорально). ПДК в воде 0,1 мг/л.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 276; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 18, N.Y., 1982, p. 671. *Г. И. Пуца.*

ПИРОГЕНЕТИ́ЧЕСКАЯ ВОДА́ (от греч. рýг – огонь и genētikós – производящий, рождающий), образуется при термич. разложении (нагревание без доступа воздуха) кислородсодержащих соединений орг. массы твердых горючих ископаемых (напр., кам. углей). Выделение П. в. в результате взаимод. водорода и кислорода *топлива* начинается при 100–200 °С, интенсивно происходит в зоне т-р *полукоксования* (500–600 °С) и завершается при т-рах *коксования* (900–1100 °С).

Кол-во образующейся П. в. зависит от природы (степени метаморфизма) ископаемого сырья и возрастает с увеличением в нем содержания кислорода. При полукоксовании выход П. в. составляет (% по массе в расчете на сухое в-во): для торфа 14–26, для бурых углей 7–9, для горючих сланцев 2,4–10,0. При коксовании кам. углей выделяется 2–4% П. в. (в расчете на массу сухого коксующегося сырья), при образовании к-рой расходуется 60% O и 10,5% H топлива.

В случае термич. переработки топлива выделившаяся П. в. конденсируется (при охлаждении сырого коксового газа) вместе с его испарившейся влагой и парами смолы; сконденсировавшиеся продукты после отстаивания расслаиваются. При полукоксовании водный конденсат собирается под первичной смолой (плотн. 0,920–1,017 г/см^3) и наз. подсмольной водой, при коксовании – над кам.-уг. смолой (плотн. 1,17–1,20 г/см^3) и наз. надсмольной водой.

Подсмольная вода. Выход и концентрации отдельных компонентов в ней определяются гл. обр. влажностью

1054

перерабатываемого топлива и кол-вом образовавшейся П. в. Подсмольные воды сильно различаются по хим. составу растворенных в них в-в (в зависимости от характеристик и условий переработки топлива). В состав типичной подсмольной воды входят: NH_3 свободный и в связанном состоянии (в виде солей с CO_2, H_2S и орг. к-тами, 0,3–7,0 г/л); летучие (1,2–6,0 г/л) и нелетучие (0,5–9,7 г/л) фенолы; уксусная, а также муравьиная, пропионовая и масляная к-ты (0,7–32,7 г/л в пересчете на CH_3COOH); сероводород (0,1–6,5 г/л); ацетон и др. кетоны (0,14–3,0 г/л); плотный остаток – водорастворимые высокомол. соединения (9,0–140,7 г/л). pH подсмольной воды 7,5–8,9.

Подсмольная вода – один из наиб. вредных видов пром. сточных вод. Попадая в водоемы, она нарушает их кислородный режим, т. к. содержит значит. кол-во соед., способных к окислению растворенным в воде кислородом; интенсивное поглощение последнего приводит к резкому снижению способности водоемов к самоочищению. Поэтому подсмольную воду подвергают обязат. очистке, к-рой обычно предшествует выделение содержащихся в воде в-в в виде товарных продуктов (фенолов, уксусной к-ты и др.); завершающий этап обезвреживания подсмольной воды – биохим. очистка в спец. сооружениях.

Надсмольная вода. Ее общее кол-во (9–12% от массы сухого коксующегося сырья Донецкого, Кузнецкого и др. угольных бассейнов) слагается из П. в. и влаги, находящейся в исходном топливе. В надсмольной воде частично растворены присутствующие в коксовом газе CO_2, HCN, H_2S, HCl и др. Кроме того, в ней содержатся: своб. NH_3 и его соед. – летучие [$(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2S$, NH_4HS, NH_4CN] и нелетучие [NH_4Cl, $(NH_4)_2[Fe_4(CN)_6]$, $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4CNS]; др. неорг. примеси – Ca, Mg, Na, Ga, Ge и т. д. (в виде солей неорг. к-т); фенолы – одноатомные (фенол, крезол, ксиленолы) и двухатомные (пирокатехин, резорцин); пиридин и его гомологи и др. Концентрация этих компонентов в зависимости от природы углей и условий их коксования колеблется в широких пределах (г/л): летучий NH_3 от 0,14 до 6,4; связанный NH_3 от 0,3 до 5,6; хлориды от 0,6 до 8,6; роданиды от 0,1 до 5,9; цианиды от 0,04 до 0,28; сульфаты и сульфиды от 0,18 до 1,34; H_2S от 0,03 до 1,36; фенолы от 1,5 до 3,0; пиридиновые основания от 0,2 до 0,5.

Надсмольную воду ввиду наличия в ней фенолов, цианидов, роданидов и др. токсичных в-в выделяют. как и подсмольную воду, в особую категорию сточных вод. После извлечения аммиака, пиридиновых оснований и гл. части фенолов как товарных продуктов надсмольную воду подвергают биохим. очистке и используют далее для тушения кокса (осн. продукт коксования углей) или направляют на городские очистные сооружения. Поступившая на них надсмольная вода имеет, как правило, нейтральную либо слабощелочную р-цию (pH 7–9); биохим. потребность в кислороде (кол-во в мг O_2, необходимого для аэробного окисления 1 мг орг. в-в, содержащихся в воде), характеризующая загрязнение сточных вод орг. соединениями, составляет 1,2–2,0. При сухом тушении кокса инертными газами избыточную надсмольную воду в перспективе предполагается после биохим. очистки направлять на пополнение цикла оборотного водоснабжения коксохим. предприятий.

Лит. Краткая химическая энциклопедия, т. 4, М., 1965, с. 1112–14, Справочник коксохимика, т. 2, М., 1965, с. 14, там же, т. 3, 1966, с. 19, Гринберг А. М., Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов, М., 1968, с. 17, Грязнов Н. С., Пиролиз углей в процессе коксования, М., 1983, с. 51, Нестеренко Л. Л., Бирюков Ю. В., Лебедев В. А., Основы химии и физики горючих ископаемых, К., 1987, с. 213.

М. С. Литвиненко

ПИРОГИДРОЛИЗ (от греч. ру́р – огонь и *гидролиз*), высокотемпературное разложение неорг. в-в под действием водяного пара. П. подвергаются соли термически устойчивых в газовой фазе к-т (напр., бораты, галогениды, сульфиды), а также нитраты, комплексные соединения и др. Протекает с образованием оксидов или гидроксидов, напр.:

$$LiCl + H_2O \rightarrow LiOH + HCl$$

$$CaF_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HF$$

На промежут. стадиях образуются оксо- или гидроксосоли, иногда П. сопровождается изменением степени окисления металла, напр.:

$$6CoF_3 + 9H_2O \rightarrow 2Co_3O_4 + 18HF + 0{,}5O_2$$

Неорг. в-ва с преим. ковалентным характером связи, кроме SiF_4 и нек-рых др., подвергаются П. при т-рах ненамного выше комнатной, ионные соед. – при т-рах, достигающих 800–1200°C. Для ускорения П. ионных в-в используют добавки SiO_2, Al_2O_3, V_2O_5, U_3O_8 и др., получая в продуктах р-ции соли, анионы к-рых образовались из добавок, как, напр., в случае окислительного П.:

$$6NaCl + 2U_3O_8 + 3H_2O + O_2 \rightarrow 3Na_2U_2O_7 + 6HCl$$

В пром-сти с помощью П. проводят обесфторивание расплавл фосфатов, превращ. UF_6 в UO_2F_2 и далее в UO_2 (здесь П. сочетается с восстановлением U^{6+} до U^{4+} водородом), а также получают тонкодисперсные, волокнистые или плавленые оксиды, заготовки для вытягивания кварцевых световодов, используя летучие хлориды ($SiCl_4$, $GeCl_4$, $TiCl_4$), фториды (SiF_4) или непосредственно водные р-ры (H_2SiF_6). Разработаны процессы пирогидролитич. получения фтористоводородной к-ты из низкосортных флюоритовых руд и отходов алюминиевых и фосфорных произ-в.

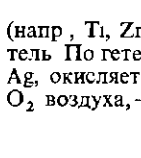
Для проведения П. используют циклонные печи, а также пламенные реакторы, трубчатые вращающиеся печи, печи с барботированием водяного пара через расплав. В ряде случаев тепло и водяной пар подводят, сжигая H_2, C_3H_8 или прир. газ в O_2 или на воздухе непосредственно в зоне р-ции. П. применяют в аналит. химии для определения содержания фтора и хлора. Платиновую лодочку с навеской в-ва помещают в обогреваемую платиновую трубку, соединенную с источником водяного пара и конденсатором (или абсорбером) пара, напр. сосудом с р-ром щелочи. По завершении П. концентрацию уловленного летучего продукта определяют титриметрически. Во мн. случаях П. позволяет по массе твердого остатка определить и содержание металла в пробе.

П. лежит в основе ряда протекающих в природе процессов, таких, как выделение B_2O_3 из фумарол, выделение HF и HCl из земных пород. Неконтролируемый П. при произ-ве керамики, стекла, металлов и др. вызывает загрязнение атмосферы HF, HCl, H_2S и др. газами.

Лит. Вольфкович С. И., Илларионов В. В., Малый А. А., Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства, М.–Л., 1964, Бок Р., Методы разложения в аналитической химии, пер. с англ., М., 1984, Раков Э. Г., Тесленко В. В., Пирогидролиз неорганических фторидов, М., 1987

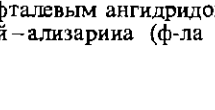
Э. Г. Раков

ПИРОКАТЕХИ́Н (1,2-дигидроксибензол), ф-ла I, мол. м. 110,11; бесцв. кристаллы с запахом фенола, на свету и воздухе окрашиваются в коричневый цвет; т. пл. 105 °C, т. кип. 240 °C, 176 °C/100 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,371, n_D^{20} 1,604; pK_a 5,18 (18 °C). Хорошо раств. в диэтиловом эфире, ацетоне, этаноле, воде, пиридине, хуже – в бензоле, хлороформе, CCl_4.



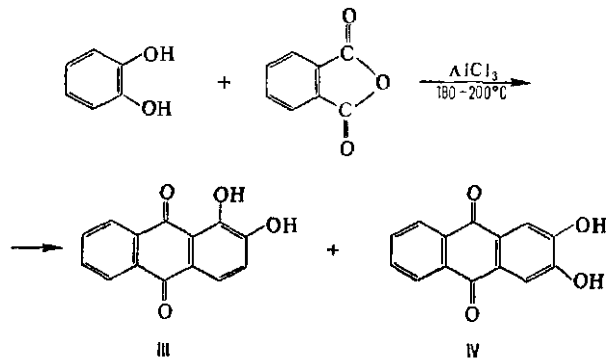
I

П. обладает св-вами *фенолов*. С основаниями образует моно- и дисоли; со мн. металлами (напр., Ti, Zr, Nb, Sn, Pb) хелаты. П. – сильный восстановитель. По гетеролитич. механизму, напр. под действием солей Ag, окисляется в *о*-бензохинон, по гомолитическому, напр. O_2 воздуха, – в хинон ф-лы II.



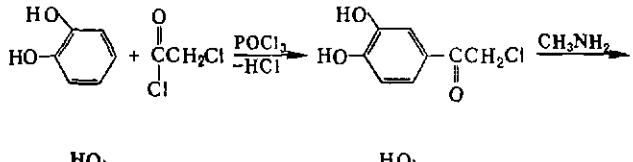
II

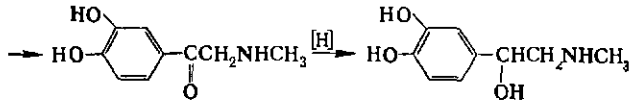
Сплавление П. с фталевым ангидридом приводит к образованию красителей – ализариина (ф-ла III) и гистазарина (IV):



III IV

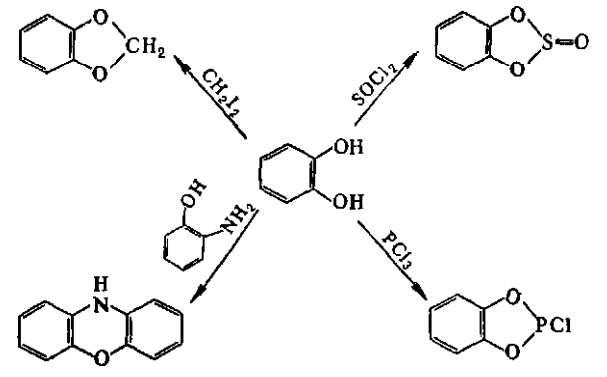
Изобутиленом П. легко алкилируется по р-ции Фриделя–Крафтса с образованием смеси 3- и 4- *трет*-бутилпирокатехинов. С хлорангидридом хлоруксусной к-ты в присут. $POCl_3$ или $AlCl_3$ и послед. действием CH_3NH_2 превращ. в адреналон (V), восстановлением к-рого получают адреналин (VI):





V VI

П. образует разл. производные, вступая в р-ции с CH_2I_2, фосгеном, хлорангидридами к-т, аминофенолом и др. соед., напр.:



П. и нек-рые его производные обнаружены в растениях и м. б. выделены, напр. из древесины и нек-рых прир. смол. Монометиловый эфир П.–*гваякол* и диметиловый эфир–вератрол, встречающиеся в дегте, применяют в произ-ве душистых в-в и лек. ср-в.

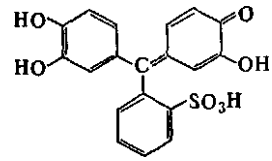
Для качеств. определения П. используют р-цию с $FeCl_3$, сопровождающуюся появлением зеленого окрашивания, переходящего в красное при добавлении соды и аммиака.

В пром-сти П. получают щелочным плавлением *о*-хлорфенола или *о*-фенолсульфокислоты. Используют П. в произ-ве гваякола, ализарина и адреналина, при крашении меха, а также в качестве проявителя в фотографии.

П. при попадании на кожу вызывает раздражение; $ЛД_{50}$ 100 мг/кг (мыши, перорально). ПДК в воде 0,1 мг/л.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 265; Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 13, N.Y., 1981. *Г. И. Пуца.*

ПИРОКАТЕХИ́НОВЫЙ ФИОЛЕ́ТОВЫЙ (ПКФ, пирокатехинсульфофталеин), мол.м. 386,38, красно-коричневые кристаллы с металлич. блеском; хорошо раств. в воде, этаноле, практически не раств. в бензоле. Один из наиб. широко распространенных в аналит. химии реагентов трифенилметанового ряда. Используют в виде 0,1%-ного р-ра в этаноле.



ПКФ применяют для качеств. обнаружения Zr(IV) по образованию плохо растворимого в воде ярко окрашенного лака. Служит металлохромным индикатором для комплексонометрич. определения Bi(III) (при pH 2–3 переход окраски от синей к желтой), Th(IV) (при pH 2,5–3,5 переход окраски от красной к желтой), а также Ga(III) (при pH 3,8), Pb(II), Cu(II), Fe(II, III) (при pH 5–6), Co(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II), Mg(II), Zn(II) (при pH 9–10) и др. Используют также как реагент для фотометрич. определения Cu(II), Sn(II), Zr(IV), Cr(III, VI), Nb(IV), Sb(III), Y(III) (мешают др. РЗЭ).

Мн. элементы в присут. цетилтриметиламмония образуют с ПКФ интенсивно окрашенные трехкомпонентные комплексные соед., что позволяет улучшить контрастность фотометрич. определения ряда элементов, в частности Sn и Ti, и проводить комплексонометрич. титрование с более высокой чувствительностью и лучшей контрастностью. Аналогичные трехкомпонентные комплексные соед. металлов с ПКФ образуются в водных и водно-орг. средах в присут. цетилпиридиния и 1,10-фенантролина. Комплексные соед. Al с ПКФ и аминогликозидными антибиотиками (мономицином, *стрептомицином* и др.) используют для определения последних после их хроматографич. разделения. *Л. И. Симонова.*

ПИРОКСИЛИ́Н, см. *Целлюлозы нитраты.*

ПИРО́ЛИЗ (от греч. pýr–огонь и lýsis–разложение, распад) (термич. разложение, пирогенетич. превращение, сухая перегонка), разложение или др. превращения хим. соединений при нагревании.

Наиб. распространение термин «П.» получил в орг. химии для обозначения высокотемпературных деструктивных превращ. орг. соединений, сопровождающихся расщеплением соед. с образованием продуктов меньшей мол. массы (в т. ч. простых в-в), изомеризацией, полимеризацией или поликонденсацией исходных соед. и продуктов их превращения. С помощью П. в пром-сти получают топлива и масла (при *термическом крекинге*, *висбрекинге*, *коксовании*, *полукоксовании*) или сырье для нефтехим. синтеза (при П. нефтяного сырья, *пиролизе древесины*, деструкции орг. отходов).

О П. алифатич. углеводородов, входящих в состав нефти, и механизме р-ций см. *Пиролиз нефтяного сырья*. Ароматич. углеводороды термически более стабильны, чем алифатические (кроме CH_4). Бензол при 700–750 °С образует фенильные радикалы и далее дифенил. П. др. ароматич. углеводородов при 800–850 °С приводит к смеси, состоящей из бензола, нафталина, антрацена, фенантрена и др. полициклич. ароматич. углеводородов.

Алифатич. спирты при 500–700°С подвергаются П. с выделением H_2O и образованием олефинов (при более низких т-рах) или выделением H_2 и образованием альдегидов (при более высоких). Третичные спирты подвергаются П. легче, чем вторичные и первичные. Фенолы стабильны до 800°С. Напр., фенол лишь при 850–900°С превращ. в смесь бензола, *п*-гидроксидифенила и дифенилового эфира

(дифенилоксида). Продукты П. простых и сложных эфиров – преим. олефины. Этил-, пропил- и *трет*-бутилацетаты при 500, 450 и 350°С соотв. превращ. в уксусную к-ту и соответствующий олефин по нерадикальному механизму. П. метилацетата с образованием CH_4, H_2, CO протекает по радикальному механизму при т-рах выше 600°С. Продукты П. алифатич. альдегидов и кетонов – предельные и непредельные углеводороды, CO и H_2. П. ацетона при т-рах выше 550°С – пром. способ получения кетена. Карбоновые к-ты при П. при достаточно низких т-рах подвергаются преим. декарбоксилированию. Так, П. ацетоуксусной к-ты при 100°С приводит к ацетону, П. малоновой к-ты при 140°С – к уксусной к-те. Строение продуктов П. в случае дикарбоновых к-т зависит от взаимного расположения карбоксильных групп; напр., янтарная к-та и ее гомологи образуют циклич. пятичленные ангидриды, глутаровая к-та и ее гомологи – шестичленные. П. солей орг. к-т обычно происходит при 300–500°С; используется для получения ряда орг. соединений. Напр., из формиата Na при П. (400°С) в пром-сти получают оксалат Na, из ацетатов Са и Ва – ацетон. П. солей дикарбоновых к-т при 350–400°С – способ получения циклич. кетонов (р-ция Ружички). Осн. продукты П. алифатич. аминов – этиленовые углеводороды и нитрилы. При т-рах выше 700°С П. идет глубже с образованием предельных углеводородов, HCN и N_2. П. галогенсодержащих соед. сопровождается выделением галогеноводородов и расщеплением связей С—С и изомеризацией. Алкилгалогениды с несколькими атомами галогена превращ. в непредельные галогенсодержащие соед.; из три- и тетрахлорметанов образуются соотв. гексахлорбутадиен и тетрахлорэтилен. Ароматич. соед., содержащие атом галогена в цикле, устойчивы до 700°С. Галогенопроизводные бензола при П. образуют производные дифенила; напр., хлорбензол превращ. в 4,4-дихлордифенил.

Пром. применение находит также П. карбонилов металлов с образованием металлич. порошков, П. $CaCO_3$ с образованием CaO, *пирогидролиз* нек-рых неорг. солей в оксиды и др.

Лит Жоров Ю. М., Кинетика промышленных органических реакций, М., 1989, Brown R. F., Pyrolytic methods in organic chemistry, N. Y., 1980, p. 440, Mc Graw-Hill encyclopedia of chemistry, N. Y., 1983, p. 14–15. См. также лит. при ст. *Пиролиз нефтяного сырья*

Ю. М. Жоров

ПИРО́ЛИЗ ДРЕВЕСИ́НЫ (сухая перегонка древесины), разложение древесины при нагр. до 450°С без доступа воздуха с образованием газообразных и жидких (в т. ч. *древесной смолы*) продуктов, а также твердого остатка – *древесного угля*.

Сухая перегонка древесины – один из первых процессов хим. технологии. Начиная с 12 в. ее широко использовали в России для выработки сосновой смолы (служит для просмолки деревянных судов и пропитки канатов); этот промысел носил назв. смолокурение. С развитием металлургии возник другой промысел, также основанный на сухой перегонке древесины, – углежжение с получением древесного угля. Начало пром. применения П. д. относится к 19 в.; сырьем являлась только древесина лиственных пород, гл. продуктом – уксусная к-та.

Для осуществления процесса в настоящее время обычно применяют древесину лиственных пород (напр., березы), реже (гл. обр. при комплексной переработке сырья) – древесину хвойных пород. При пиролизе древесины березы (влажность 10–15%) получают 24–25% древесного угля, 50–55% жидких (т. наз. жижка) и 22–23% газообразных продуктов. Чем больше размер кусков древесины, взятой для пиролиза, тем крупнее твердый остаток, хотя в результате неравномерной усадки сырья и бурного выделения летучих продуктов происходит растрескивание обугливающегося материала и образуется до 20% мелкого угля с размером частиц менее 12 мм. Полученный древесный уголь после сортировки по размеру кусков направляют непосредственно потребителю или на переработку.

При хранении и переработке жижки отстаивается древесная смола (7–10%) и одновременно протекают многочисл. превращения ее компонентов; из смолы выделяют широкий ассортимент ценных продуктов. Отстоявшаяся жижка имеет плотн. 1,025–1,050 г/см^3 и содержит 6–9% по массе уксусной к-ты и ее гомологов, 2,5–4,5% метанола, 5–6% соед. разных классов (альдегидов, кетонов, сложных эфиров и т.д.), 4,5–14% р-римой древесной смолы и 67–81% воды. Уксусную к-ту извлекают из жижки чаще всего экстракцией и путем ректификации и хим. очистки перерабатывают в пищ. продукт.

Газообразные продукты (неконденсирующиеся газы) включают диоксид (45–55% по объему) и оксид (28–32%) углерода, водород (1–2%), метан (8–21%) и др. углеводороды (1,5–3,0%). Состав неконденсирующихся газов зависит от конечной т-ры пиролиза, скорости и способа нагрева (с внутр. или наружной циркуляцией теплоносителя – обычно топочных газов, получаемых при сжигании топлива и неконденсирующихся газов); теплота их сгорания колеблется от 3,05 до 15,2 МДж/м^3. Перечисл. факторы, а также порода, качество и влажность древесины определяют выход продуктов ее пиролиза. С повышением т-ры возрастают выходы древесной смолы и некоиденсирующихся газов, но снижаются выходы древесного угля, уксусной к-ты и спиртовых продуктов; уголь образуется с более высоким содержанием углерода. Средний выход осн. продуктов П. д. составляет (в расчете на сухую древесину): уксусная к-та 5–7%, древесная смола 10–14%, древесный уголь (в расчете на нелетучий углерод) 23–24%.

В основе П. д. лежат свободнорадикальные р-ции термодеструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, протекающие соотв. при 200–260, 240–350 и 250–400°С; соотношение констант скоростей при 320°С составляет 10 : 1 : 0,25. Кинетич. характеристики пиролиза древесины и ее компонентов, найденные разными авторами, заметно различаются. Р-ции распада древесины, гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина имеют первый порядок, а энергии активации этих р-ций изменяются в значит. пределах; для упомянутых компонентов древесины соотв. 70–80, 135–210 и 55–110 кДж/моль. Константа скорости П. д. выше, чем у целлюлозы, и, напр., при 350°С для разл. пород находится в диапазоне $(2{,}8–8{,}3)\cdot10^{-3}$с$^{-1}$. П. д. – экзотермич. процесс, при к-ром выделяется большое кол-во теплоты (1150 кДж/кг).

Хим. добавки (в расчете на сухую древесину) уменьшают энергии активации р-ций пиролиза древесины и ее компонентов, снижают т-ру начала их разложения и могут направлять процесс в сторону преимуществ. образования к.-л. продукта. Так, при пропитке древесины березы одновременно H_2SO_4 (2%-ной) и H_2O_2 (0,1%-ной) т-ра начала разложения снижается с 250 до 120°С, скорость термодеструкции увеличивается более чем в 10 раз, энергия активации уменьшается примерно со 160 до 40 кДж/моль, выход древесного угля возрастает на 35%. В присутствии минер. к-т, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaHSO_4$ и др. при 220°С (предпиролиз) преим. образуется фурфурол с выходом до 8–10%; те же реагенты, а также $MnCl_2$, иодноватая и хлоруксусная к-ты при 320°С способствуют образованию левоглюкозана с выходом до 10–12%. Повышение выхода древесной смолы достигается в присут. щелочей и аммиака, а древесного угля – при пропитке древесины антипиренами.

Принципиальная технол. схема П. д.: разделка сырья на куски (тюльку); сушка разделанной древесины; собственно пиролиз в спец. печах или ретортах; охлаждение угля и его стабилизация (для предотвращения самовозгорания); конденсация паров летучих продуктов. Наиб. продолжительная и энергоемкая стадия – сушка древесины с влажностью 45% до влажности 15%.

Техника П. д. разнообразна, по большинство применяемых в мировой практике печей и реторт устарело и не отвечает совр. требованиям. Наиб. совершенна технология П. д. с использованием непрерывно действующего оборудования – шахтных сушил и стальных вертикальных реторт. В

последние порциями загружают древесину сверху, а уголь выводят снизу.

Лит Гордон Л В, Скворцов С О, Лисов В И, Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд, М, 1988 *А Н Завьялов*

ПИРО́ЛИЗ НЕФТЯНО́ГО СЫРЬЯ́, процесс деструктивного превращ. углеводородов нефти при высоких т-рах (обычно выше 650–700 °С) в газообразные (пирогаз) и жидкие (смола пиролиза) продукты. Деструктивные процессы при т-рах до 600 °С имеют самостоят. значение (см., напр., *Висбрекинг*, *Крекинг*, *Коксование*).

Пиролиз (П.) впервые применен в кон. 19 в. для получения из керосиновой фракции нефти осветительного газа. С 50-х гг. 20 в. П.– осн. пром. процесс, обеспечивающий крупнотоннажное произ-во этилена, пропилена, а также др. мономеров и полупродуктов для хим. пром-сти (бутенов, бутадиена, циклопентадиена, бензола, толуола, ксилолов и др.). В 1980 на процессы П. направляли 6% мировой добычи нефти и газа, а к 2000 эта доля составит ~ 20%.

Сырье П. Оси. пром. сырье – газы нефтепереработки, бензиновые и газойлевые фракции нефти. Сырьевая база П. определяется обычно структурой потребления нефтепродуктов. В США традиционно на П. направляют преим. этан и пропан-бутановые смеси, в Зап. Европе и СССР – низкооктановые бензиновые (прямогонные бензины и рафинаты платформинга) и газойлевые фракции (табл. 1).

Табл. 1.– СТРУКТУРА СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА (ЗАП. ЕВРОПА)

Вид сырья	% от сырья по годам		
	1980	1985	1990
Газы нефтепереработки C_2–C_4	2	3	6
Бензиновые фракции	89	75	60
Газойлевые фракции	9	22	34

С целью расширения сырьевой базы ведутся также исследования по П. тяжелых нефтяных фракций сырых нефтей, мазутов. П. индивидуальных углеводородов разл. строения и мол. массы проводят с целью установления закономерностей процесса.

Выход целевых продуктов П. существенно зависит от углеводородного состава подвергаемого деструкции сырья. При П. газов нефтепереработки состава C_2–C_4 и нормальных парафинов, содержащихся в бензиновых фракциях, образуется гл. обр. пирогаз (табл. 2). П. высококипящих

Табл. 2.– ВЫХОД ПИРОГАЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Углеводородное сырье	Выход, % по массе			
	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6
C_2–C_4	51,3	10,8	0,8	5,0
н-Парафины C_8 и выше	47,2	14,0	1,2	4,7
Монометилзамещенные парафины C_5 и выше	12,5	27 1	11,4	2,0
Диметилзамещенные парафины C_7 и выше	11,7	26 7	14,6	2,8
Алкилциклопентаны	20,5	11,5	1,9	4,5
Алкилциклогексаны	26,2	6 1	0,4	9,6
Алкилбензолы	4,0	9 2	—	0,3

нефтяных фракций (напр., газойля) приводит к образованию большого кол-ва смолы П., содержащей ароматич. углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.), а также олефины C_5 и выше, в т. ч. и циклические (напр., циклопентадиен).

Этан, образующийся при П., обычно выделяют из пирогаза и снова подвергают П. Поскольку при переработке

высококипящих фракций нефти, содержащих полициклич. и гетероциклич. соед. (до 60% в вакуумных газойлях), выход пирогаза значительно снижается, такое сырье подвергают гидроочистке.

Физико-химические основы процесса. Р-ции П. с разрывом связей С—С сопровождаются значит. поглощением тепла (75–90 кДж/моль при образовании этилена из парафинов); с ростом т-ры термодинамич. вероятность протекания этих р-ций возрастает. Превращения парафиновых, олефиновых и нафтеновых углеводородов с выделением этилена при т-рах выше 750 °С лимитируются не термодинамическими, а кинетич. факторами. При 750–1150°С разрыв связей С—С протекает с образованием более стабильного в этих условиях этилена, при дальнейшем повышении т-ры – с образованием ацетилена.

П. протекает по цепному радикальному механизму с короткими цепями. На стадии инициирования вследствие гомолитич. разрыва связей С—С (при П. парафиновых и нафтеновых углеводородов) или С—Н (при П. бензола и нафталина) образуются своб. радикалы. Они участвуют в р-циях: замещения (напр., $\dot{R} + R'\dot{R}''R''' \rightarrow RR' + \dot{R}'''$), распада ($\dot{R} \rightarrow M + \dot{R}'$), присоединения по π-связи «легких» радикалов $\dot{H}$, $\dot{C}H_3$ ($\dot{R} + R'CH{=}CH_2 \rightarrow RR'C\dot{H}CH_2$), изомеризации с миграцией неспаренного электрона преим. от первого атома С к пятому ($1\text{-}\dot{R}_n \rightarrow 5\text{-}\dot{R}_n$), рекомбинации ($\dot{R} + \dot{R}' \rightarrow RR'$), диспропорционирования ($2\dot{R} \rightarrow M + M'$), где М – мол. продукт. Кинетич. параметры нек-рых элементарных р-ций представлены в табл. 3.

Табл. 3 – ЗНАЧЕНИЯ ЛОГАРИФМОВ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ($\lg k_0$) И ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ (E) ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПИРОЛИЗА

Реакция	$\lg k_0$		E, кДж/моль	
	прямая р-ция	обратная р-ция	прямая р-ция	обратная р-ция
$C_2H_6 \rightleftarrows 2\dot{C}H_3$	15	10,5	363	0
$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}_2H_5$	9,5	8,7	51	74
$\dot{C}_2H_5 \rightleftarrows \dot{H} + C_2H_4$	13,5	10,1	170	6
$\dot{H} + C_2H_6 \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_2H_5$	11,0	8,9	40	55
$C_2H_5\dot{C}H_2 \rightleftarrows C_3H_6 + \dot{H}$	11,1	10,2	155	8
$C_2H_5\dot{C}H_2 \rightleftarrows C_2H_4 + \dot{C}H_3$	11,8	9,5	140	22
$C_4H_9\dot{C}H_2 \rightleftarrows C_2H_4 + C_2H_5\dot{C}H_2$	12,4	—	116	—
$C_3H_7\dot{C}HCH_3 \rightleftarrows C_3H_6 + \dot{C}_2H_5$	12,3	—	128	—
$1\text{-}\dot{R}_n \rightleftarrows 5\text{-}\dot{R}_n$	13,0	11,0	21	69

Число возможных элементарных р-ций при П. бензиновых фракций достаточно велико (неск. тыс.); их часто суммируют для получения т. наз. брутто-р-ций, включающих только конечные стабильные продукты. Кинетич. ур-ние для последних получают из условия стационарности концентраций радикалов, участвующих в р-циях.

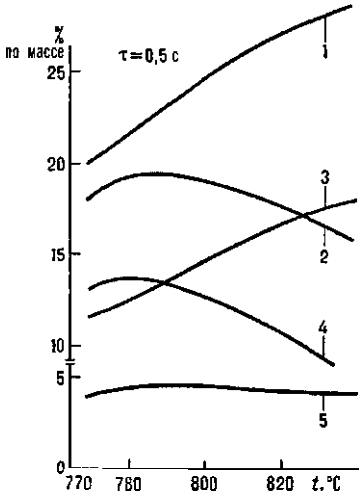
Часто кинетич. расчеты ведут на основе эмпирич. брутто-р-ций, напр. при П. смеси углеводородов C_2–C_4.

Технологические параметры процесса. П. проводят в обогреваемом реакторе (пирозмеевике) в неизотермич. режиме, обычно с монотонным повышением т-ры по длине потока. Осн. факторы, влияющие на результаты П.,– т-ра реактора, время пребывания сырья в реакц. зоне и концентрация разбавителя – водяного пара.

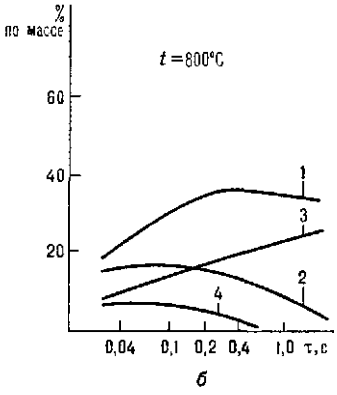
Поскольку выход продуктов П. в значит. степени определяется профилем т-ры по длине реактора, процесс обычно

характеризуют т-рой на выходе из пирозмеевика t (т. наз. макс. т-рой) или эквивалентной т-рой $t_э$ (т-рой изотермич. реактора, в к-ром получают те же результаты, что и в неизотермическом). Иногда используют и т. наз. фактор профиля т-ры по длине реактора (φ) – отношение перепада т-ры в последней трети длины реактора к ее перепаду по всей длине реактора.

Время пребывания сырья в реакц. зоне (время контакта) τ обычно характеризует производительность процесса П. В пром условиях его определяют как отношение среднего объема потока к объему реакц. зоны пирозмеевика, при этом приходится учитывать и изменение объема при протекании р-ций. С увеличением τ выход H_2, CH_4, бензола и кокса возрастает, выход пирогаза и низших олефинов проходит через максимум. Для обеспечения высоких выходов низших олефинов необходимо определенное сочетание t, τ и φ (рис. 1 и табл. 4). В пром-сти обычно используют ряд факторов, характеризующих режим процесса («жесткость»), напр. фактор Линдена, равный $(t \cdot \tau)^{0,05}$, или соотношения кол-в $(H_2 + CH_4)/C_2H_4$ и C_3H_6/C_2H_4. Рост т-ры и соответствующее снижение времени контакта способствуют повышению скорости протекания целевых р-ций и улучшают конечные результаты П.



а



б

Рис. 1. Выход продуктов пиролиза легкой бензиновой фракции в пром. печи при разл. т-рах t (*а*) и временах контакта τ (*б*), % по массе от сырья: 1 – этилен, 2 – пропилен, 3 – метан, 4 – бутены, 5 – фракция C_5.

Вблизи внутр. стенки пирозмеевика вследствие более высокой т-ры стенки и более низкой скорости потока вдоль нее значения t и τ обычно больше, чем в осн. объеме, что способствует протеканию в пристенном слое вторичных процессов и образованию коксовых отложений, снижающих выход целевых продуктов.

Подачу водяного пара в пирозмеевик осуществляют для снижения парциального давления углеводородов и уменьшения скорости вторичных процессов. Увеличение концентрации водяного пара в потоке приводит к увеличению выхода

Табл. 4 – **ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ t и φ***

t	φ	Общий выход пирогаза, % по массе	Выход непредельных углеводородов C_2–C_4, % по массе	Соотношения кол-в нек-рых газов	
				$(H_2 + CH_4)/C_2H_4$	C_3H_6/C_2H_4
857 °C	0,05	71,5	46,6	0,67	0,37
886 °C	0,66	75,0	54,2	0,54	0,53
888 °C	0,33	74,2	51,7	0,59	0,48

* τ 0,25 с, кол-во водяного пара 50% по массе.

этилена, бутенов, бутадиена и снижению выхода ароматич. углеводородов. Введение пара требует дополнит. энергетич. затрат и поэтому ограничивается определенными оптим. интервалами.

Схемы промышленных установок. Производительность совр. установок П. по этилену достигает 300, 450 и 600 тыс. т/год. Принципиальная технол. схема установки производительностью 300 тыс. т/год включает узлы собственно П., а также узлы подготовки, компримирования, очистки, осушки и разделения пирогаза (рис. 2).

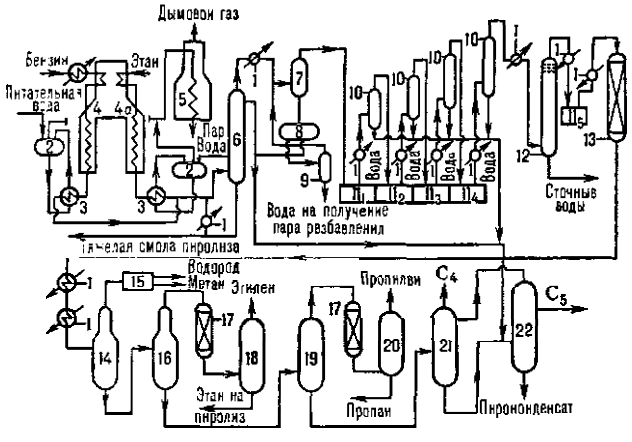


Рис. 2. Принципиальная технол. схема пиролиза бензиновых фракций: 1 – теплообменники, 2 – паросборник, 3 – закалочно-испарительные аппараты, 4 – печи, 4*а* – печь пиролиза этана, 5 – пароперегреватель, 6 – колонна фракционирования, 7 – сепаратор, 8 – отстойник, 9 – отпарная колонна, 10 – сепараторы, 11 – компрессоры 1–5 й ступеней, 12 – колонна щелочной очистки, 13 – осушители, 14 – деметанизатор, 15 – блок охлаждения, 16 – этан-этиленовая колонна, 17 – реакторы гидрирования, 18 – деэтанизатор, 19 – пропан-пропиленовая колонна, 20 – депропанизатор, 21 – дебутанизатор, 22 – депентанизатор.

Собственно П. проводят в специально сконструированных пиролизных печах трубчатого типа (см. *Печи*). До 1960-х гг. применяли печи с горизонтальным расположением змеевиков в радиантной секции с производительностью по этилену до 20 тыс. т/год. В совр. печах применяют вертикальное расположение змеевиков радиантной секции, а конвекционную помещают в верх. части печи. Такие печи П. характеризуются высокой поверхностной плотностью теплового потока (до 185 кВт/м^2), высоким тепловым кпд (до 94%) и производительностью (до 113 тыс. т/год), имеют змеевик небольшой длины (25–35 м). На совр. произ-вах обычно используют параллельно работающие установки для П. нефтяной фракции и этана (на 8–9 установок для нефтяной фракции 1–2 установки для этана). Продукты П. сначала охлаждают до 400 °C в закалочно-испарит. аппаратах (в них получают насыщ. водяной пар с давлением 12 МПа, к-рый после нагрева в пароперегревателе до 540 °C применяют для энергопривода компрессоров и насосов).

В узле подготовки получеиный газовый поток охлаждают до 180 °C смешением с циркулирующей тяжелой смолой и

фракционируют с выделением собственно пирогаза, пироконденсата и воды. В узле компримирования, очистки и осушки пирогаз сжимают до 1,9–4 МПа пятиступенчатым компрессором с охлаждением и выделяют жидкие углеводороды после каждой ступени сжатия. После 4-й ступени пирогаз подвергают очистке от H_2S и CO_2 (при 1,9 МПа), а после 5-й – осушке цеолитом (при 4 МПа). В узле газоразделения происходит низкотемпературная ректификация с выделением индивидуальных продуктов. Этан-этиленовую и пропан-пропиленовую фракции подвергают селективному гидрированию для удаления ацетилена, аллена, метилацетилена (источником водорода является водородная фракция пирогаза). При комплексном хим. использовании продуктов П. выделяют также ацетилен и его производные. Выход и состав газообразных и жидких продуктов П. зависит от св-в сырья и режима процесса (табл. 5).

Материальный баланс П. бензиновой фракции (1109 тыс.т) с получением 300 тыс. т этилена представлен в табл. 6.

Модификация процесса. Помимо традиц. схемы П. в пром-сти разработаны неск. вариантов процесса.

Окислительный П. проводят, контактируя сырье со смесью водяного пара и кислорода. При р-ции O_2 с углеводородами выделяется тепло, к-рое позволяет компенсировать потребление тепла р-циями П. Процесс проводят в реакторе адиабатич. типа при 600 °С. Однако выход этилена при этом на 5–15% ниже, чем при П. в трубчатой печи.

Термоконтактный П. осуществляют с помощью циркулирующих газообразных, жидких или твердых теплоносителей. В качестве первых обычно используют продукты сгорания углеводородов в кислороде с добавлением водяного пара. В такой теплоноситель вводят затем нефть или нефтяные фракции. При 700–1000 °С из нефти получают до 32% этилена. Теплоносителем м. б. также перегретый до 1600–2000 °С водяной пар. При 900–1200 °С (на выходе из реактора) и τ 0,005 с из нефти получают пирогаз с высоким содержанием этилена (до 21%) и ацетилена (до 13%), а также жидкое сырье для твердых углеграфитовых материалов. В качестве жидких теплоносителей применяют расплавы солей и металлов. П. в расплавах позволяет получать из широких нефтяных фракций этилен с высоким выходом (до 25% при П. нефти). В последние годы в качестве жидких расплавов применяют сплавы металлов с т. пл < 300 °С, что упрощает технологию подвода тепла и разделения продуктов. Расплав металла при пленочном течении по стенке вертикального реактора защищает последний от коксоотложения; при барботировании углеводородов через расплав коксовые отложения скапливаются на пов-сти расплава.

В качестве твердых теплоносителей обычно используют неорг. материалы (песок, алюмосиликаты), коксовые гранулы. Твердый теплоноситель, с отложившимся на нем коксом, подвергают окислит. регенерации, используя кокс в качестве топлива. Процесс с твердыми теплоносителями применяют, как правило, для получения олефинов из тяжелых видов сырья; из нефти получают до 22% этилена и 11% пропилена.

В каталитическом П. исследовано большое число гетерог. и гомог. катализаторов. Среди первых активностью обладают корунд, аморфные и кристаллич. цеолиты. Промотирующими добавками м. б. оксиды щелочных металлов, оксид индия, метаванадат калия и др. В присут. твердых катализаторов возрастает скорость первичных р-ций распада и селективность процесса по выходу олефинов, что позволяет применять более мягкие режимы работы печи. Кроме того, катализатор активирует конверсию откладывающегося на пов-сти кокса, что повышает время П. без регенерации катализатора до 2000 ч (кол-во водяного пара ок. 75% по массе). Исследован также П. в условиях повыш. давления водорода – гидропиролиз; в жестких условиях при П. бензинов выход этилена ок. 40%, метана ок. 34%.

В ряде процессов для уменьшения скоростей вторичных р-ций и увеличения скорости газификации откладывающегося кокса в качестве добавок применяют орг. и неорг. соединения S и P, карбонаты и гидроксиды щелочных металлов. Снижению коксоотложения способствует также изготовление труб печей пиролиза из металлов, содержащих в определенных кол-вах Ti, Nb, Cr.

Табл. 5 – **УСЛОВИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПИРОЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ***

Условия и результаты пиролиза	Сырье					
	этан	пропан	бутан	фракции нефти		
				бензины	газойли	
					атмосферные	вакуумные
Содержание основного в-ва, % по массе	95	98	97	—	—	—
Пределы выкипания, °С	—	—	—	40–180	180–330	300–540
Содержание ароматич. углеводородов, % по массе	—	—	—	5–12	20–30	25–40
Подача водяного пара, % по массе от сырья	20–40	20–40	25–50	25–60	50–80	60–100
Выход, % по массе,						
водород	4	1,3	1,0	1,0	0,8	0,6
метан	7	23	26	15	10	9
этан	—	6	5	4	3	3
ацетилен	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3
этилен	50	33	31	25–32	22–28	18–22
пропилен	1	20	16	13–17	10–14	10–13
бутены	0,5	2	3	5	5	5
бензол	—	—	—	5–7	4–6	3–4
фракция C_5 (т. кип. 204 °С)	2	5	9	17–22	18–20	17–20
фракция с т. кип. >204 °С	0,2	0,4	1	7	19	22–35
Кол-во сырья для произ-ва 300 тыс. т этилена, млн т**	0,39	0,71	0,89	1,11	1,17	1,5

* Т-ра П. 830–900 °С, конверсия углеводородов C_2–C_4 60–70%, фракций нефти до 95%. ** Для эффективных режимов с учетом рециркуляции этана.

Табл. 6 – **МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ (тыс. т)**

Бензин (1109)		
Фракции пироконденсата		Пирогаз (821,5)
т-ра выкипания до 190 °С (54)	т-ра выкипания выше 190 °С (230)	
Топливный газ (41)	Пластификаторы (24)	Этилен (300)
Фракция C_5 (41)	Сырье для получения техн. С (34)	Пропилен (149)
Бензол (95)		Пропан (8,2)
Ксилолы (19)		Фракция C_4 (115,7)
Бифенил (4)		Водородная фракция (18,3)
Пластификатор для покрытий (20)		Метановая фракция (181,5)
Р-рители (10)		Ацетилен (3,9)
		Метилацетиленовая фракция (5,9)
		Топливный газ (39)

Лит. Магарил Р. З., Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, М., 1970; Жоров Ю. М., Термодинамика химических процессов, М., 1985; Пиролиз углеводородного сырья, М., 1987; Illes V., Ottó A., «Mag. Kem. Lapja», 1984, ev. 39, res. 5, old. 218–28. *Ю. М. Жоров*

ПИРОЛИТИ́ЧЕСКАЯ ГА́ЗОВАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ, метод исследования и анализа орг. в-в, в к-ром образец подвергают пиролизу, а образовавшиеся летучие продукты анализируют методами *газовой хроматографии*. По продуктам пиролиза судят о составе и строении исходного в-ва. Обычно образец быстро нагревают в реакторе (пиролизере) в потоке газа-носителя. Летучие продукты транспортируются в хроматографич. колонку, где и происходит их разделение.

В П. г. х. наиб. распространены: 1) пиролизеры филаментного типа, в к-рых используют нагреваемый электрич. то-

ком элемент в форме нити, спирали, ленты, чашечки и т.д.; продолжительность разогрева образца изменяется от сотых долей секунды до неск. секунд. 2) Пиролизеры по точке Кюри, в к-рых проволока из ферромагн. материала разогревается высокочастотным электромагн. полем до точки Кюри данного материала; в зависимости от материала проволоки т-ру пиролиза изменяют в интервале 300–1000 °С, причем продолжительность разогрева составляет 0,01–0,1 с. 3) Пиролизеры печного типа (трубчатая печь), к-рые заранее нагревают и в к-рые быстро вводят анализируемый образец; время разогрева образца от десятых долей секунды до неск. секунд. В пиролизерах первых двух типов исследуемую пробу наносят на нагреват. элемент гл. обр. в виде р-ра или суспензии. Пиролизер печного типа используют обычно для изучения твердых образцов. Применяют также лазерный пиролизер, в к-ром пиролиз проводят под действием лазерного излучения.

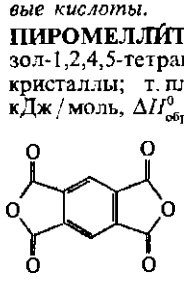
Качеств. и количеств. анализ образующихся продуктов пиролиза проводят в газовом хроматографе. П. г. х. – универсальный и информативный метод. Как показали сравнит. испытания автомобильных красок, он позволяет идентифицировать в ≈ 3 раза больше компонентов смеси, чем, напр., эмиссионный спектральный анализ. Информативность повышается при использовании для разделения продуктов пиролиза *капиллярной хроматографии*. Поскольку состав продуктов пиролиза зависит от т-ры и продолжительности процесса, размера образца, скорости газа-носителя и др. факторов, то эксперимент необходимо проводить при строгой стандартизации условий. Пирограммы (хроматограммы продуктов пиролиза) иногда образно называют «отпечатками пальцев», т.к. их вид сильно зависит от индивидуальных особеностей строения изучаемых в-в. Чувствительность метода определяется чувствительностью хроматографич. детектора. Масса анализируемого образца составляет 10^{-3}–10^{-9} г.

П. г. х. используют для определения состава полимеров (в т. ч. сополимеров), установления зависимостей между составом полимера и его св-вами (эксплуатационными, физ.-хим. и др.); идентификации полимеров, лек. в-в, микроорганизмов, красителей, синтетич. и прир. волокон и т.д.; определения термич. стабильности полимеров и др. объектов.

Лит.: Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б., Газовая хроматография в химии полимеров, М., 1972; Алексеева К. В., Пиролитическая газовая хроматография, М., 1985. *В. Г. Березкин.*

ПИРОМЕЛЛИ́ТОВАЯ КИСЛОТА́, *см. Бензолполикарбоновые кислоты.*

ПИРОМЕЛЛИ́ТОВЫЙ ДИАНГИДРИ́Д (диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоно́вой к-ты), мол.м. 218,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 287 °С, т. кип. 397–400 °С; $\Delta H^0_{исп}$ 83,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 908 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 3249 кДж/моль. Раств. в ацетоне, ДМСО, ДМФА; не раств. в хлороформе, диэтиловом эфире; гигроскопичен; при воздействии атм. влаги, особенно при нагр., превращ. в моноангидрид, а затем в пиромеллитовую к-ту.



П. д. обладает св-вами *ангидридов карбоновых кислот*. Со спиртами легко образует при низкой т-ре сложные эфиры. Наиб. характерно св-во – образование имидов при взаимод. с аминами.

В пром-сти П. д. получают газофазным или жидкофазным окислением *дурола*. При жидкостном окислении (кат. – V_2O_5) образуется пиромеллитовая к-та, нагревание к-рой при 190–195 °С приводит к образованию диангидрида; газофазное окисление воздухом при 350–500 °С приводит сразу к П. д. (выход 65–73%). Очистку технического П. д. проводят обработкой диоксаном.

П. д. – исходное сырье в произ-ве полиимидных смол, пластификаторов, отвердитель эпоксидных смол, ингибитор коррозии; применяют для получения термостойких клеев.

П. д. раздражает верх. дыхат. пути, глаза и кожу; ПДК 5 мг/м^3.

Лит.: Борщейко В. П., Махиянов Г. Ф., Пиромеллитовый диангидрид, получение и применение, М., 1974; Соколов В. З., Харлампович Г. Д., Производство и использование ароматических углеводородов, М., 1980, с. 89; Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl., Bd 9, Weinheim, 1975, S. 152. *Н. Н. Артамонова.*

ПИРОМЕТАЛЛУ́РГИЯ (от греч. ру́ – огонь и *металлургия*), совокупность высокотемпературных процессов получения и рафинирования металлов и их сплавов. До кон. 19 в. металлы получали только с помощью пирометаллургич. процессов; в настоящее время, несмотря на быстрый прогресс новых направлений – *гидрометаллургии* и электрометаллургии, П. сохраняет ведущее положение. В крупнейших по объему выпускаемой продукции произ-вах чугуна и стали используют только пирометаллургич. переделы. Пирометаллургич. способом получают осн. часть Cu, Pb, Ni, Ti и др. важнейших металлов, а, кроме того, во мн. технол. схемах пирометаллургич. процессы сочетаются с гидро- и электрометаллургическими.

По целевому признаку пирометаллургич. процессы можно разделить на подготовительные, концентрирование и очистку от осн. массы примесей, получение металлов из их соед., глубокую очистку металлов (рафинирование).

Наиб. распространенная подготовительная операция – обжиг, к-рый проводят при т-ре ниже т-р плавления сырья и продукта с целью изменения состава, удаления вредных примесей или(и) укрупнения пылевидных материалов (агломерирующий обжиг, или агломерация). По назначению и характеру протекающих процессов различают: окислит. обжиг, приводящий к получению оксидов или сульфатов (сульфатизирующий обжиг) при взаимод. сульфидных материалов с кислородом воздуха (напр., обжиг медных и молибденовых концентратов, сульфатизирующий обжиг цинковых концентратов); восстановит. обжиг для получения низших оксидов или металлов путем взаимод. исходных материалов с углем или др. восстановителями (напр., магнетизирующий обжиг железных руд с добавкой угля для перевода Fe_2O_3 в Fe_3O_4 перед электромагн. обогащением); кальцинирующий обжиг для получения оксидов металлов из их гидратов, карбонатов или др. соед., разлагающихся при высокой т-ре; обжиг с добавками твердых или жидких реагентов (напр., спекание вольфрамовых концентратов с содой для получения р-римого в воде Na_2WO_4, сульфатизация концентратов и пром. продуктов, содержащих Nb, Ta и др. редкие металлы, с использованием H_2SO_4) и др. способы обжига.

Концентрирование металлов достигается переводом их и осн. массы пустой породы в разные легко отделяющиеся одна от другой фазы. Важнейший способ концентрирования – плавка, осуществляемая при т-ре, достаточной для расплавления (полного или осн. части) исходного материала и продуктов. При плавке образуются два или более несмешивающихся жидких слоя, различающихся по плотности, – металлический, шлак (сплав оксидов), штейн (сплав сульфидов), расплавы солей и т.д. Восстановит. плавку проводят с использованием восстановителя, чаще всего твердого углеродсодержащего (кокс, уголь). Продукты восстановит. плавки – металлич. расплав и шлак, иногда и др. фазы. Распределение металлов и примесей между слоями зависит от легкости их восстановления. При восстановит. плавке железных руд (доменный процесс), свинцовых, оловянных и др. концентратов извлекаемый металл переходит в металлич. фазу, примеси – в шлак или штейн, в то время как при плавке ильменитового концентрата ($FeTiO_3$) целевым продуктом является шлак с высоким содержанием Ti, а в металлич. расплав переходит осн. примесь – Fe.

В основе окислит. плавки (окислитель – кислород) сульфидных руд, концентратов и пром. продуктов (отражательная, шахтная и электроплавка медных и медно-никелевых концентратов и руд на штейн, конвертирование никелевых и медно-никелевых штейнов и др.) лежит различие в сродстве металлов к кислороду и сере. При недостатке S в штейне концентрируются Cu, Ni, Co и др. цветные металлы, а осн.

часть Fe, Ca, Si, Al, Mg и др. переходят в шлак. На этом же различии основана восстановительно-сульфидирующая плавка окисленных никелевых руд.

Др. группа процессов концентрирования основана на отделении металла в виде пара (или летучего соед.) от осн. массы исходного материала, находящегося в твердом или жидком состоянии. Осн. примеры: фьюминг-процесс – отгонка Pb, Zn, Cd, SnS и SnO при продувке жидких шлаков смесью воздуха с угольной пылью; вельц-процесс – отгонка Zn из смешанного с коксом дисперсного материала при т-ре, исключающей плавление; хлорирование титановых шлаков, лопаритового и цирконового концентратов с получением летучих $TiCl_4$, $NbOCl_3$, $TaCl_5$, $ZrCl_4$.

Для очистки от основной массы примесей применяют дистилляцию и др. процессы, основанные на разл. летучести соед. целевого металла и примесей (дистилляция MoO_3, $TiCl_4$, возгонка $ZrCl_4$, вакуумная дистилляция Mg и $MgCl_2$ из титановой губки и др.). Различия в летучести увеличивают избират. восстановлением, окислением или др. приемами (напр., избират. восстановление $ZrCl_4$ в смеси с $HfCl_4$ до нелетучего $ZrCl_3$, избират. восстановление $NbCl_5$ в смеси с $TaCl_5$ до нелетучего $NbCl_3$). Наиб. эффективный способ разделения в-в с разной т-рой кипения – ректификация (напр., очистка $TiCl_4$ от $SiCl_4$, разделение $TaCl_5$ и $NbCl_5$ и т. д.).

Получение металлов из соед. осуществляют разл. методами. Если соед. металла имеет достаточно низкую термич. устойчивость, металл из него можно получить без применения восстановителей – термич. диссоциацией. Этим способом получают, напр., Fe, Ni, Co и др. металлы из их карбонилов, W и Mo – из их хлоридов. Металлы с небольшим сродством к кислороду производят окислением их сульфидов (конвертирование медного штейна на черновую медь, получение Hg при окислит. обжиге HgS). В остальных случаях применяют электролиз в расплаве солей (напр., произ-во Al из Al_2O_3, Mg из $MgCl_2$, Ta из Ta_2O_5, Zr из K_2ZrF_6) или используют восстановители. С помощью восстановителей металлы чаще всего получают из оксидов и галогенидов. При произ-ве металлов из оксидов применяют CO, CH_4, продукты неполного сжигания или взаимод. с водяным паром угля или прир. газа (восстановление оксидов Fe), H_2 (восстановление оксидов W, Mo, Fe, Cu), углерод (получение Ni, Fe, W). Самые устойчивые оксиды восстанавливают углеродом (карботермич. способ) в вакууме (напр., получение Nb и Ta) или металлами (см. *Металлотермия*), имеющими наибольшее сродство к кислороду (алюминотермич. способ получения Nb и Ta, восстановление оксидов Ti и Zr кальцием или CaH_2, оксидов U кальцием или Mg и т. д.). Галогениды восстанавливают металлами или H_2 (восстановление $TiCl_4$ и $ZrCl_4$ магнием или натрием, BeF_2 магнием, UF_4 магнием или кальцием, натриетермич. восстановление K_2TaF_7, K_2NbF_7, K_2ZrF_6 и т. д.).

При рафинировании металлов используют различия в их хим. св-вах, в коэф. распределения между твердой фазой и расплавом, в летучестях металлов и примесей или их соединений. На избират. окислении примесей (C, Si, Mn, P, S и др.) основано получение стали из чугуна (см. *Железа сплавы*) – при окислении кислородом воздуха или обогащенного им дутья (конвертерные процессы) или оксидами, содержащимися в руде или скрапе (мартеновский процесс), примеси из металлич. расплава переходят в шлак или газы. Высокое сродство Cu к S используют при тонком рафинировании Pb – после добавления небольшого кол-ва элементарной S на пов-сть расплавленного Pb всплывает твердый сульфид Cu_2S.

В основе ликвационной очистки металлов лежит выделение примесей из расплава при понижении т-ры. Примерами могут служить очистка Pb от Cu, Sn от Fe и др. Дистилляц. очистке подвергают металлы, имеющие достаточно высокую летучесть (Hg, Cd, As, Zn и др.). В ряде случаев дистилляцию проводят в вакууме (Li, Rb, Cs и др.).

При очистке от примесей, более летучих, чем основной металл, последний переплавляют в вакууме. Этот метод применяют в металлургии W, Mo, Nb, Ta, Ti, Zr и др. Глубокую очистку металлов обеспечивают *химические транспортные реакции* (р-ции переноса) – обратимые р-ции, сопровождающиеся переносом основного металла из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения промежут. газообразных соед. (напр., очистка Ni в виде тетракарбонила, Ti и Zr в виде тетраиодидов). Самые чистые металлы получают с помощью направленной кристаллизации и зонной плавки – процессов, основанных на обогащении выделившихся из расплава кристаллов примесями, повышающими т-ру плавления металла, а расплава – примесями, понижающими ее. Эти способы очистки применяют при получении монокристаллов W, Mo, Ga, Al, Sn и др.

Пирометаллургич. процессы осуществляют в печах разл. типа с использованием разнообразных видов нагрева (см. *Печи*). В последние годы развиваются автогенные процессы, в к-рых требуемая т-ра поддерживается благодаря выделяющемуся теплу экзотермич. р-ций, напр. обжиг сульфидных концентратов в кипящем слое, плавка во взвешенном состоянии на кислородном или горячем воздушном дутье, процессы «Норанда» и «Мицубиси», плавка в жидкой ванне и др. (см. *Медь*).

Важное направление совершенствования пирометаллургич. процессов – снижение их вредного воздействия на окружающую среду, связанное с внедрением безотходных технологий, с сокращением и обезвреживанием отходов и выбросов.

Лит.: Ванюков А. В., Зайцев В. Я., Теория пирометаллургических процессов, М., 1973; Севрюков Н. Н., Кузьмин Б. А., Челищев Е. В., Общая металлургия, 3 изд., М., 1976; Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1980; Ванюков А. В., Уткин Н. И., Комплексная переработка медного и никелевого сырья, Челябинск, 1988.

Г. М. Вольдман.

ПИРО́МЕТРЫ (от греч. pýr – огонь и metréō – измеряю), оптич. приборы для измерения т-ры гл. обр. непрозрачных тел по их излучению в оптич. диапазоне спектра (длины волн λ в видимой части 0,4–0,76, в невидимой $> 0{,}76$ мкм). Совокупность методов определения с помощью П. высоких т-р наз. пирометрией (см. *Термометрия*).

Квазимонохроматические (оптические) П. Действие этих переносных приборов основано на сравнении яркости монохроматич. излучения двух тел – тела, т-ру к-рого измеряют, и эталонного. В качестве последнего обычно используют нить лампы накаливания с регулируемой яркостью излучения. Наиб. распространенный прибор данной группы – П. с «исчезающей» нитью (рис. 1). Внутри телескопич. трубки в фокусе линзы объектива находится питаемая от аккумулятора через реостат пиромстрич. лампа с подковообразной нитью. Для получения монохроматич. света окуляр снабжен

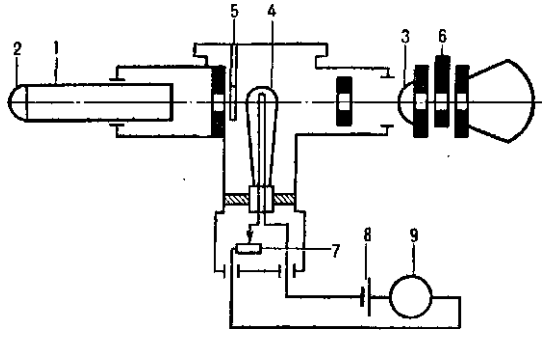


Рис. 1. Квазимонохроматич. пирометр: 1 – трубка; 2, 3 – линзы; 4 – лампа накаливания; 5, 6 – серый и красный светофильтры; 7 – реостат; 8 – аккумулятор; 9 – милливольтметр.

красным светофильтром, пропускающим лучи только определенной длины волны (λ 65–66 мкм). В объектив помещен серый поглощающий светофильтр, служащий для расширения пределов измерений.

При подготовке оптич. системы к измерению трубку наводят на раскаленное тело и передвигают объектив до получения четкого изображения тела и нити лампы. Включив источник тока, реостатом регулируют яркость нити до тех пор, пока ее средняя часть не сольется с освещенным телом. В момент выравнивания яркостей тела и нити, когда последняя становится неразличимой, прибор показывает т. наз. яркостную т-ру тела (равна т-ре абсолютно черного тела того же углового размера, что и излучающее тело, и дающего такой же поток излучения на данной длине волны). Эту т-ру ($T_я$) отсчитывают по одной из шкал отградуированного в градусах милливольтметра: верхней – без серого светофильтра (для т-р 800–1400 °С) и нижней со светофильтром (для т-р св. 1300 °С). Погрешность до 1% от диапазона измерений. По известной $T_я$ истинную т-ру тела определяют на основе законов теплового излучения (см. *Теплообмен*).

Фотоэлектрические П. В приборах разл. типов чувствит. элементами служат фотоэлементы с внеш. фотоэффектом, в к-рых фототок пропорционален энергии излучения волн определенного участка спектра. В П. этого типа (рис. 2) изображение раскаленного тела (т-ру к-рого измеряют) с помощью объектива и диафрагмы 2 создается в плоскости одного из отверстий диафрагмы 3, расположенной, наряду с красным

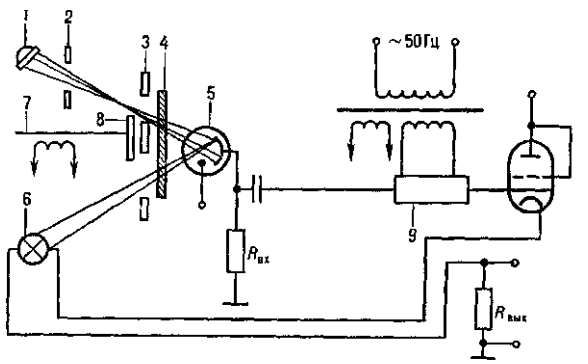


Рис. 2. Фотоэлектрич. пирометр: 1 – объектив, 2, 3 – диафрагмы; 4 – светофильтр, 5 – фотоэлемент, 6 – лампа, 7 – модулятор света, 8 – заслонка, 9 – усилитель; $R_{вх}$, $R_{вых}$ – входное и выходное сопротивления в цепи лампы

светофильтром, перед фотоэлементом. Последний через др. отверстие этой диафрагмы освещается регулируемым источником света – электрич. лампой. Благодаря колебаниям заслонки вибрац. модулятора фотоэлемент поочередно с частотой 50 Гц освещается раскаленным телом и лампой. При неравенстве освещенностей от них в цепи фотоэлемента возникает фототок, усиливаемый электронным усилителем. Его выходной сигнал изменяет ток накала лампы до выравнивания указанных освещенностей. Сила тока, однозначно связанная с яркостной т-рой тела, на сопротивлении $R_{вых}$ преобразуется в напряжение, измеряемое автоматич. потенциометром, шкалы к-рого градуированы в градусах $T_я$. Фотоэлектрич. П. выпускают одношкальными для измерения т-р от 600 до 2000 °С или двушкальными (введен ослабляющий светофильтр) для определения более высоких т-р; в первом случае погрешность не превышает 1%, во втором – 2,5% от диапазона измерений.

П. спектрального отношения (цветовые П.). В пром. приборах находится отношение т. наз. спектральной энергетич. яркости (излучение определенной длины волны, или яркости) реального тела с двумя заранее выбранными значениями длины волны. Для каждой т-ры T это отношение неодинаково, но вполне однозначно. Действие большей части конструкций основано на определении цвета нагретого тела по отношению яркостей для не очень близких одна к другой двух длин волн в видимой части спектра.

Измеряемое излучение через защитное стекло и объектив попадает на фотоэлемент (рис. 3). Между ним и объективом

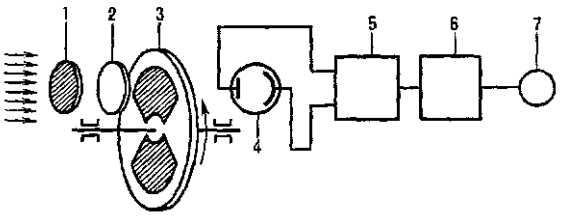


Рис. 3. *Пирометр спектрального отношения*: 1 – защитное стекло, 2 – объектив; 3 – обтюратор с красным и синим светофильтрами; 4 – фотоэлемент, 5 – усилитель, 6 – логарифмич. устройство; 7 – милливольтметр.

установлен вращаемый синхронным двигателем обтюратор. Последний выполнен в виде диска с двумя отверстиями, закрытыми красным и синим светофильтрами. Т. обр., при вращении обтюратора на фотоэлемент попеременно попадают излучения разной интенсивности. Предварительно усиленный переменный ток, напряжение к-рого пропорционально соответствующим интенсивностям излучения, преобразуется электронным логарифмич. устройством в постоянный ток силой, зависящей от $1/T$. Сила выходного тока устройства определяется показывающим или регистрирующим милливольтметром. Пределы измерений 1400–2500 °С; погрешность не превышает $\pm$ 1% от верх. предела.

П. полного излучения (радиационные П.) служат для измерения т-ры по мощности излучения нагретого тела (рис. 4). Испускаемые им лучи с помощью оптич. системы (рефрак-

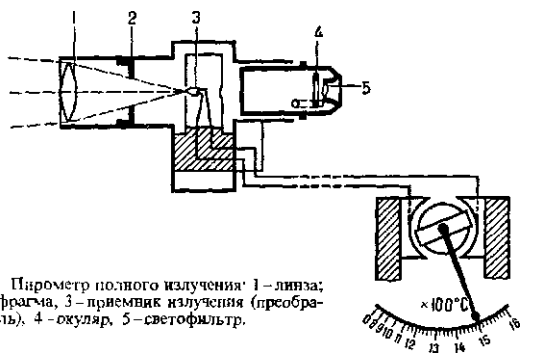


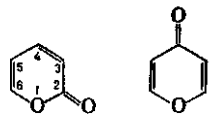
Рис. 4. Пирометр полного излучения: 1 – линза; 2 – диафрагма, 3 – приемник излучения (преобразователь), 4 – окуляр, 5 – светофильтр.

торной – преломляющей с линзой и диафрагмой или рефлекторной – отражающей с зеркалом) фокусируются на к.-л. преобразователе – обычно миниатюрной термоэлектрич. батарее. Для наводки на нагретое тело используют окуляр с красным либо дымчатым светофильтром. Возбуждаемая в батарее термоэдс фиксируется потенциометром, шкала к-рого градуирована в градусах по т-ре излучения абсолютно черного тела. По измеренной радиац. т-ре (900–2000 °С) истинную т-ру раскаленного тела находят из спец. таблицы. Точное определение кол-ва поступающей в П. лучистой энергии крайне затруднительно, т. к. между приемником излучения и окружающей средой происходит теплообмен. Несмотря на это, П. полного излучения широко распространены в производств. практике; они м. б. установлены стационарно, позволяют применять дистанц. передачу показаний, автоматически записывать и регулировать т-ру.

По сравнению с др. устройствами для измерения т-ры П. позволяют определять ее бесконтактно при теоретически неограниченном верх. пределе измерения; определять высокие т-ры в газовых потоках при высоких скоростях и т. д. В пром-сти П. широко применяют в системах контроля и управления температурными режимами разнообразных технол. процессов.

Лит. Кулаков М. В., Технологические измерения и приборы для химических производств, М., 1983, с. 91–96; Шкатов Е. Ф., Технологические измерения и КИП на предприятиях химической промышленности, М., 1986, с. 208–16; Промышленные приборы и средства автоматизации. Справочник, под ред. В. В. Черенкова, Л., 1987, с. 70–77. *Е. Ф. Шкатов.*

ПИРО́НЫ (кетопираны, оксопираны), мол. м. 96,08. Различают α-П (2*H*-пиран-2-он, кумалин; ф-ла I) и γ-П. (4*H*-пиран-4-он, пирокоман; II).

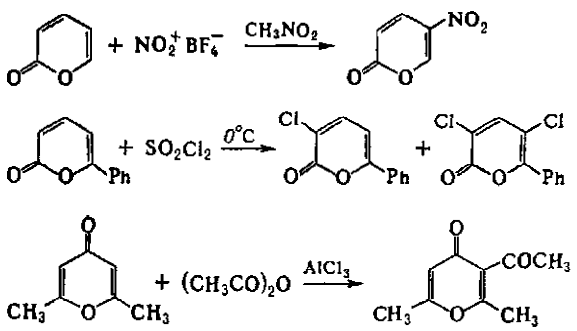


I II

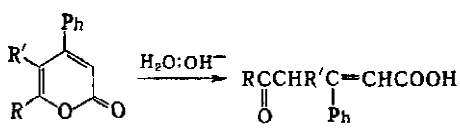
α-П. – бесцв. жидкость с запахом свежего сена; т. пл. 8–9 °С, т. кип. 206–209 °С, 102–103 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1972; n_D^{20} 1,5298; раств. в орг. р-рителях; при хранении медленно полимеризуется; слабое основание, под действием сильных к-т протонируется по атому О цикла.

γ-П. – бесцв. кристаллы; т. пл. 33 °С. т. кип. 105 °С/23 мм рт. ст.; $d_4^{40,3}$ 1,1900; $n_D^{40,3}$ 1,5238; хорошо раств. в воде, диэтиловом эфире, хуже – в этаноле; слабое основание, при протонировании образует гидролизующиеся соли, напр. гидрохлорид (т. пл. 139 °С), пикрат (т. пл. 129 °С).

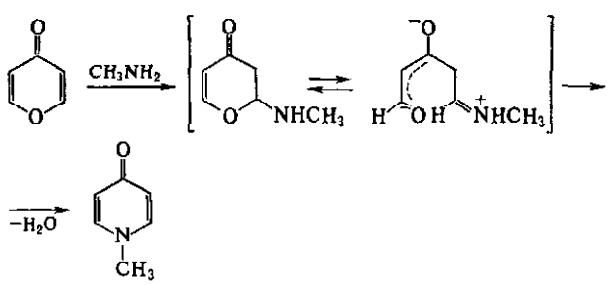
В молекулах П. π-электроны двойных связей цикла делокализованы и находятся в сопряжении с неподеленной электронной парой атома О цикла и карбонильной группой. Электроф. замещение в П. происходит по положениям 3 и 5, напр.:



α-П. и его производные обладают св-вами непредельных δ-лактонов и легко вступают в р-ции нуклеоф. замещения, к-рые обычно сопровождаются раскрытием цикла, напр. легко гидролизуются в присут. щелочей по связи С—О цикла:

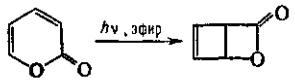


При действии NH_3 или первичных аминов α- и γ-П. превращ. в пиридоны, напр.:

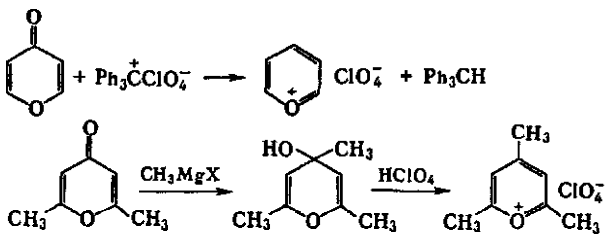


Гидрирование α-П. и его производных в присут. Pd/C приводит к насыщ. δ-лактонам (тетрагидро-2-пиранонам) с небольшой примесью продуктов гидрогенолиза, гидрирование γ-П. и его производных – к продуктам полного восстановления – 4-гидрокситетрагидропиранам.

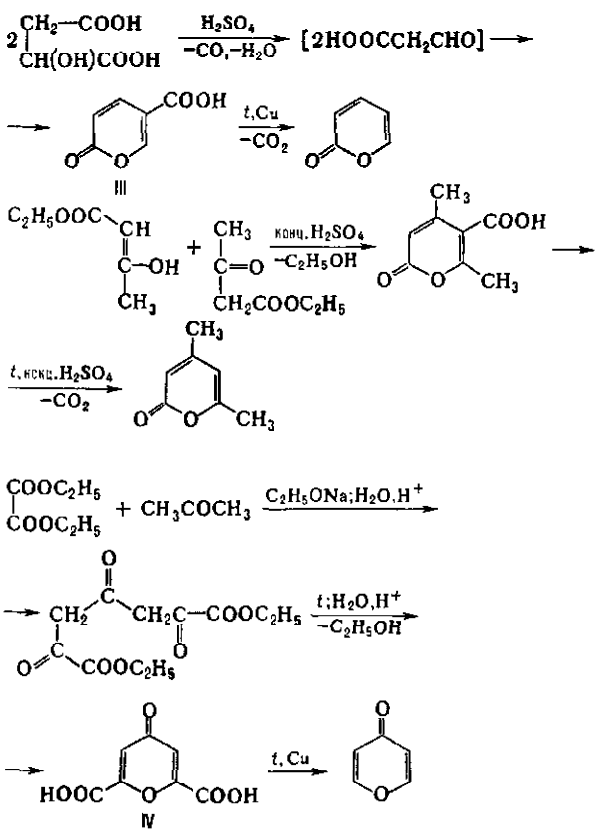
α-П. легко вступает в дненовый синтез, при УФ облучении количественно изомеризуется:



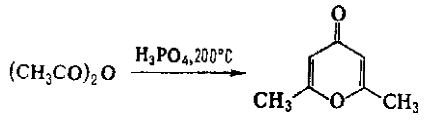
γ-П. и его производные в отличие от α,β-ненасыщ. кетонов с трудом вступают в р-ции присоединения и, как правило, не образуют производных по карбонильной группе (оксимов, фенилгидразонов, оснований Шиффа). Для них характерна способность под действием $HClO_4$ или ее производных превращ. в соли пирилия, напр.:



Получают α- и γ-П. декарбоксилированием в присут. меди соотв. кумалиновой (ф-ла III) и хелидоновой (IV) к-т; последние синтезируют по р-циям циклоконденсации. Аналогично получают и производные П., напр.:



2,6-Диметил-γ-пирон м. б. получен из уксусного ангидрида по р-ции:



П.– структурные фрагменты нек-рых алкалоидов, напр. янгонина (4-метокси-6-*п*-метоксистирил-α-пирон), каваина (4-метокси-6-стирил-5,6-дигидро-α-пирон), стероидов, стимулирующих сердечную деятельность (напр., сцилларен А), флавоноидов буфотоксина, ксантона и др. (см. также *Флавоны*).

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 269–310; «Успехи химии», 1967, т. 36, в. 3, с. 437–74; Дрыгина О. В., Гарновский А. Д., Казанцев А. В., там же, 1985, т. 54, в. 12, с. 1971–96; Van der Plas H. S., Streef J. W., Aromatic and heteroaromatic chemistry, v. 5, L., 1977, p. 163–259. *Р. А. Караханов, В. И. Келарев.*

ПИРОТЕХНИ́ЧЕСКИЕ ИСТО́ЧНИКИ ГА́ЗОВ (твердые источники газов), твердые хим. композиции, выделяющие газ заданного состава в результате *горения*. Твердые источники O_2 наз. иногда кислородными или хлоратными (перхлоратными) свечами. П. и. г. представляет собой прессованный блок обычно цилиндрич. формы, снабженный устройствами для инициирования горения (капсюль, электроспираль), фильтрации и охлаждения генерируемого газа (O_2, N_2, H_2 и др.). Хим. композиция вместе с корпусом и перечисленными устройствами наз. генератором газа. Компоненты П. и. г. и их соотношение подбирают так, чтобы между ними была возможна самораспространяющаяся р-ция и чтобы единственным продуктом этой р-ции был заданный газ. После инициирования фронт горения продвигается по блоку со скоростью от долей мм/с до десятков мм/с, а т-ра в зоне горения достигает 400–1000 °С и выше. Твердые источники O_2 состоят из хлората или перхлората щелочного металла, пероксида и порошка металла. Известны составы, не содержащие металл; напр., смесь 90% $NaClO_3$, 3% Na_2O, 3% Na_2O_2 и 4% слюды выделяет при горении ок. 300 л чистого O_2 на 1 кг смеси (т-ра в зоне горения 550 °С). Твердые источники N_2 состоят из азида металла (обычно NaN_3) и окислителя – оксида, пероксида, перхлората, нитрата, сульфата, галогенида металла и т. п.; напр., смесь 62% NaN_3, 37% Fe_2O_3 и 1% NiO выделяет 320 л N_2 на 1 кг смеси (скорость движения зоны горения 15 мм/с, т-ра во фронте горения ~1000 °С). Твердые источники H_2 содержат гидриды – MgH_2, $Li[BH_4]$, $Na[AlH_4]$ и др., соли NH_4^+ или $N_2H_6^{2+}$ или оксиды металлов; напр., смесь 32% $Na[BH_4]$ и 68% Fe_2O_3 выделяет 360 л H_2 на 1 кг смеси (скорость движения зоны горения 1,8 мм/с, т-ра 800 °С).

Кислород, генерируемый П. и. г., используют для дыхания в замкнутых помещениях, N_2 – для выдавливания топлива из баков, для заполнения подушек безопасности в транспортных ср-вах, H_2 – для работы автономных электрохим. источников энергии и для хим. лазеров. *В. Я. Росоловский.*

ПИРОТЕХНИ́ЧЕСКИЕ СОСТА́ВЫ, смеси, горение к-рых сопровождается световыми, тепловыми, звуковыми, дымовыми и реактивными пиротехн. эффектами.

Основа большинства П. с. – смеси окислителя с горючим. Во многих П. с. горючее сгорает под действием кислорода, содержащегося в окислителе, только частично; полное сгорание происходит благодаря O_2 воздуха. В качестве горючего в П. с. используют гл. обр. металлы (Mg, Al и их сплавы, реже Ti и Zr), углеводородные смеси (керосин, бензин, мазут), углеводы (крахмал), древесину, опилки и др.; в качестве окислителя – нитраты, хлораты и перхлораты щелочных и щел.-зем. металлов, оксиды нек-рых металлов (Fe_3O_4, MnO_2).

Помимо окислителя и горючего в П. с., как правило, вводят связующие (для придания спрессованным П. с. необходимых мех. св-в), флегматизаторы и стабилизаторы (для обеспечения безопасности при изготовлении и необходимого срока хранения), соли и орг. красители (для получения окрашенного пламени и сигнальных дымов), в-ва, усиливающие излучение пламени и т. п. Большинство П. с., в особенности содержащие хлоратные и перхлоратные окислители, обладают взрывчатыми св-вами.

П. с. должны иметь достаточно большую плотность, обладать макс. специфич. эффектом при использовании небольшого кол-ва компонентов, физ: и хим. стойкостью при хранении, оптим. чувствительностью к тепловым и мех. воздействиям, миним. взрывчатыми св-вами, а также характеризоваться несложным технол. процессом изготовления.

Технол. операции изготовления П. с. и изделий из них пожаро- и взрывоопасны. Перед приготовлением составов компоненты измельчают, сушат и просеивают. Смешение компонентов проводят в спец. смесителях с дистанц. управлением, заполнение картонных или металлич. гильз П. с.– под давлением на прессах, реже шнекованием или заливкой.

Воспламенение пиротехн. изделий осуществляется воспламенит. составами, дымным порохом или огнепроводным шнуром. Пиротехн. эффект, а также скорость горения П. с. зависят от степени измельчения компонентов, тщательности смешения, степени уплотнения, а также от габаритов и конструкции изделия. Теплота сгорания П. с. (содержащих окислители) 1,2–8,4 кДж/г, т-ра горения 400–3500 °С, скорость горения спрессованных П. с. 0,5–20 мм/с (при давлении 0,1 МПа).

П. с. широко применяют в военных целях для снаряжения спец. видов боеприпасов, имитации на поле боя разрывов снарядов и орудийных выстрелов, освещения и задымления поля боя, учебных целей (см. также *Дымовые составы, Осветительные составы, Сигнальные составы, Трассирующие составы*).

В пром-сти П. с. используют для сварки рельсов, труб, электрич. проводов, а также при произ-ве разл. сплавов (феррохрома и др.) (см. *Металлотермия, Термит*). Иногда П. с. служат для получения кислорода (хлоратные шашки), водорода и др., создания натриевых и бариевых облаков при исследованиях верх. слоев атмосферы, при киносъемках и для изготовления фейерверков. В с. х-ве П. с. используют для окуривания растений, борьбы с вредителями, дезинфекции овощехранилищ, рассеивания града (см. *Противоградовые составы*) и т. п. Сигнальные П. с. находят также применение на разл. видах транспорта.

Впервые использование П. с. началось в Китае в глубокой древности; в России П. с. получили распространение в 17 в. В годы 1-й мировой и Великой Отечественной войн П. с. нашли широкое применение при проведении военных операций.

Лит.: Вспомогательные системы ракетно-космической техники, пер. с англ., М., 1970; Шидловский А. А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973; Грабовой И. Д., Калюк В. К., Зажигательное оружие и защита от него, М., 1983; Ellern H., Military and civilian pyrotechnics, N. Y., 1968; Lancaster R., Shimizu T., Fireworks, N. Y., 1972; McLain J., Pyrotechnics, Phil., 1980. *Н. А. Силин.*

ПИРОФО́РНОЕ ВЕЩЕСТВО́, см. *Самовозгорание.*

ПИРОФОСФА́ТЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, см. *Фосфаты конденсированные.*

ПИРОФОСФА́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, эфиры пирофосфорной к-ты $(HO)_2P(O)OP(O)(OH)_2$. Обычно жидкости (см. табл.), раств. в орг. р-рителях.

Хим. сдвиги в спектрах ЯМР ^{31}P для П. о. обычно выше, чем у фосфатов (с сопоставимыми заместителями), что позволяет надежно идентифицировать примеси пирофосфа-

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПИРОФОСФАТОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_{20}^{20}
$[(C_2H_5O)_2P(O)]_2O$	132/1,3	1,4196	1,185
$[(C_4H_9O)_2P(O)]_2O$	143–145/0,01	1,4296 **	1,0533 **
$[(PhCH_2O)_2P(O)]_2O$	62 *	—	—

* Т. пл. ** При 25 °С.

тов в фосфатах и наоборот. Для триэтил- и тетраэтилпирофосфатов хим. сдвиг ^{31}P относительно 85%-ной H_3PO_4 соотв. 1 и 12,5 м. д.

Хим. св-ва П. о. существенно зависят от заместителей у атомов Р. П. о. реагируют по связи Р—О—Р с соед. с подвижным атомом Н. Так, тетраалкилпирофосфаты гидролизуются водой до фосфатов (контролируемый гидролиз тетраалкилпирофосфатов – метод синтеза низших диалкилфосфатов). Тетраалкилдитиопирофосфаты устойчивы к гидролизу. Многие П. о. неустойчивы при нагревании. Так, тетраалкилпирофосфаты уже при перегонке в вакууме частично разлагаются по схеме:

$$n[(RO)_2P(O)]_2O \rightarrow (ROPO_2)_n + n(RO)_3PO$$

Общий метод синтеза П. о. – р-ция диалкилхлорфосфатов с Ag-солями диалкилфосфатов:

$$(RO)_2P(O)Cl + AgOP(O)(OR')_2 \rightarrow (RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}O\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR')_2$$

Тетраметил- и тетраэтилпирофосфаты м. б. получены с хорошими выходами по р-ции:

$$(CH_3O)_2P(O)Cl + (CH_3O)_3PO \rightarrow [(CH_3O)_2P(O)]_2O$$

Препаративный метод синтеза симметричных тетраалкилпирофосфатов осуществляют контролируемым гидролизом диалкилхлорфосфатов:

$$2(RO)_2P(O)Cl + H_2O + 2R'_3N \rightarrow [(RO)_2P(O)]_2O$$

П. о. образуются также в р-ции триалкилфосфатов с фосфорным ангидридом:

$$(RO)_3PO + P_4O_{10} \rightarrow [(RO)_2P(O)]_2O$$

Синтез тетра-*п*-нитрофенилпирофосфата (применяется для фосфорилирования спиртов) осуществляют путем конденсации *бис*-(*п*-нитрофенил)фосфата в присут. дициклогексилкарбодиимида.

К П. о. относят нек-рые биологически активные соед., напр. пикотинамидные коферменты (см. *Нуклеотиды*), аденозиндифосфат и тетраэтилпирофосфат, или ТЭПФ (инсектицид). Производные П. о., напр. тетраэтилмонотиопирофосфат (пирофос), используют в медицине; нек-рые П. о., напр. октаметилтетраамидпирофосфат, или шрадан, – инсектициды.

Лит.: Сондерс Б., Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, пер. с англ., М., 1961, с. 136–38; Шрадер Г., Новые фосфорорганические инсектициды, пер. с нем., М., 1965, с. 84–94. *В. А. Гиляров.*

ПИРОХЛО́РЫ (от греч. pýr – огонь и chlōrós – желто-зеленый), группа титано-, тантало- и ниобийсодержащих минералов; хим. состав непостоянен, приближенная ф-ла: $(Na, Ca, РЗЭ, U)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(OH, F)$. В зависимости от соотношения Ta, Ti и Nb выделяют: собственно пирохлор (в к-ром ниобия больше, чем Та и Ti, т. е. Nb > Ta, Ti), бетафит (Ti > Nb, Ta) и микролит (Ta > Nb, Ti). По составу преобладающей примеси различают: церио-, иттрио-, плюмбопирохлоры и т. д. П. кристаллизуются в виде октаэдрич. кристаллов кубич. сингонии; имеют кристаллич. структуру типа *флюорита*. Цвет кристаллов от желтого, коричневого до черного; блеск стеклянный. П. хрупкие, спайности не имеют. Твердость варьирует от 4 до 6 по минералогич. шкале. Плотн. 3400–7200 кг/м^3. П. в разной степени радиоактивны; относятся к метамиктным минералам, к-рые под действием радиоактивного излучения при сохранении внеш. вида переходят (полностью или частично) из кристаллического в особое агрегатное состояние, подобное твердым коллоидам. Встречаются в пегматитах сиенитового или нефелинсиенитового типа. При значит. скоплениях П. могут использоваться как руда для извлечения Nb и реже Та.

С. Д. Минеев.

ПИРОЭЛЕ́КТРИКИ (от греч. pýr – огонь), кристаллич. диэлектрики, обладающие спонтанной поляризацией P (дипольным моментом единицы объема) в отсутствие электрич. поля и др. внеш. воздействий. Обычно наблюдается не сама поляризация (она компенсируется полями своб. электрич. зарядов, натекающих на пов-сть кристалла изнутри и извне), а ее изменение ΔP при быстром изменении т-ры ΔT (пироэлектрич. эффект). Плотн. возникающего поверхностного заряда $\sigma = p\Delta T$, коэф. пропорциональности p наз. пироэлектрич. константой. При изменении т-ры на 1 °С поверхностная плотность заряда, как правило, не превышает неск. сотен единиц в системе СГСЭ (неск. мКл/м^2 в СИ).

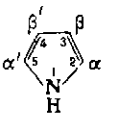
П. могут быть лишь нецентросимметричные кристаллы. Типичный П. – турмалин, прир. или синтетич. монокристалл алюмосиликата, содержащего атомы В. В нем при изменении т-ры на 1 °С возникает электрич. поле $E \approx 400$ В/см. К П. относят кристаллы моногидрата сульфата лития, титаната бария, тростникового сахара и др.

Все П. являются и *пьезоэлектриками*, т. е. в них возникает поляризация при мех. сжатии (или растяжении) в определенных направлениях. Но не все пьезоэлектрики обладают пироэлектрич. эффектом. Ниже *Кюри точки* П. являются *сегнетоэлектрики*.

П. используют в качестве индикаторов и приемников теплового излучения.

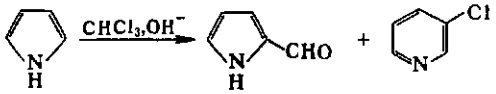
Лит. см. при ст. *Диэлектрики*.

ПИРРО́Л, мол. м. 67,09; бесцв. жидкость с запахом хлороформа, медленно темнеет при стоянии на воздухе; т. кип. 130 °С, т. пл. –23,4 °С; d_4^{20} 0,9698; n_D^{20} 1,5086; μ $5{,}17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (чистое в-во), $6{,}00 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (р-р в бензоле, циклогексане); $\Delta H^0_{сгор}$ –2364,2 кДж/моль. Гигроскопичен, смешивается во всех отношениях с большинством орг. р-рителей, плохо раств. в воде (6 г в 100 г воды при 25 °С).

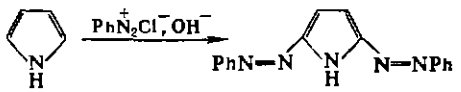


Молекула П. плоская, полярная, направление диполя – от атома N внутрь кольца.

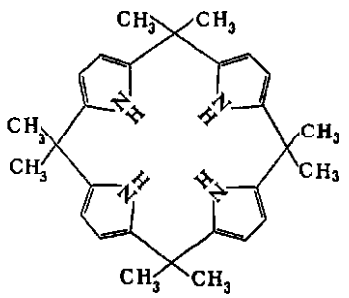
П. – гетероароматич. соед.; ароматич. система образована 2 парами электронов от двойных связей и неподеленной парой электронов атома N (π-избыточный гетероцикл). П. – NH-кислота (pK_a 17,5, вода). При обработке Na или K или их амидами в жидком NH_3, а также р-цией с металлом в инертном р-рителе получают Na- и K-соли П., к-рые алкилируются и ацилируются по атому N. Литиевую соль получают взаимодействием П. с Li в жидком NH_3 или с бутил- или фениллитием в эфирном р-ре. N-Замещенные П. металлируются бутил- или фениллитием в положение 2. С реактивами Гриньяра в эфире П. легко образует N-пирролмагниевые производные, к-рые алкилируются и ацилируются по атому С-2. Для П. характерны р-ции электроф. замещения, к-рые преим. идут по α-углеродным атомам. Протонирование П. минер. к-тами приводит к нарушению ароматичности системы и вызывает полимеризацию (образуется т. наз. пиррол-красный). Нитрование П. ацетилнитратом приводит к 2-нитропирролу с примесью 3-нитропроизводного; сульфирование комплексом пиридин – SO_3 при 100 °С – к образованию пиррол-2-сульфокислоты. При р-ции П. с галогенами очень легко образуется тетрагалогенпиррол. Активные алкилгалогениды (аллил- и бензилгалогениды) в присут. слабых оснований алкилируют П. в положения 2 и 5, CH_3I при 100–150 °С – также и в положения 3 и 4. Ацилирование П. уксусным ангидридом при 100 °С приводит к смеси 2-ацетил- и 2,5-диацетилпирролов. Наличие в положении 1 электроноакцепторной фенилсульфонильной группы изменяет ориентацию электроф. замещения: ацилирование 1-фенилсульфонилпиррола по Фриделю – Крафтсу селективно идет по положению 3. Под действием HCN, HCl и $POCl_3$ в ДМФА или $CHCl_3$ в щелочной среде П. формилируется с образованием 2-формилпиррола. При использовании $CHCl_3$ из-за образования дихлоркарбена идет побочная р-ция с образованием 3-хлорпиридина:



По р-ции Манниха П превращ в 2-диалкиламинометилпирролы С активир алкенами (эфиры акриловой к-ты, акрилонитрил, малеиновый ангидрид и др) в присут к-т или оснований П вступает в р-цию, подобную р-ции Михаэля, с образованием продуктов алкилирования в положения 2 и 5 При нагр с водным р-ром $(NH_4)_2CO_3$ под давлением П карбоксилируется до аммониевой соли пиррол-2-карбоновой к-ты В нейтральной или слабокислой среде вступает в р-цию азосочетания с образованием 2-азопроизводного, в щелочных средах дает *бис*-азопроизводное, напр



С ацетоном в кислой среде П образует циклич тетрамер ф-лы I

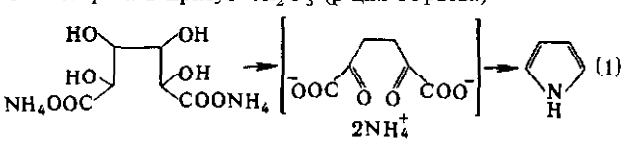


I

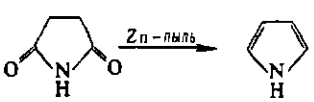
При умеренных т-ре и давлении П легко гидрируется в пирролидин (кат – Pt, Pd, Ni-Ренея) При восстановлении с помощью Zn и HCl м б выделен 3-пирролин Воздухом на свету П окисляется в имид янтарной к-ты, хромовой к-той – в малеинимид

В солянокислом р-ре *п*-диметиламинобензальдегида (реактив Эрлиха) П дает красную окраску, с SeO_2 в водном р-ре – фиолетовую, с изатином образует синий осадок Идентифицируют П обычно в виде комплекса с $HgCl_2$ (т пл 143 °С)

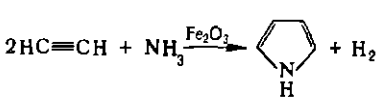
Получают П перегонкой аммониевой соли слизевой к-ты (вариант синтеза Пааля–Кнорра, р-ция 1), перегонкой имида янтариой к-ты с цинковой пылью (2), пропусканием ацетилена и NH_3 через прокаленную трубку в присут оксидов Fe(III) или Pb (3), каталитич аммонолизом фурана или тиофена в присут Al_2O_3 (р-ция Юрьева)



(1)



(2)



(3)

П содержится в кам -уг смоле Цикл П – структурный фрагмент прир пигментов (напр , гема, хлорофиллов, желчи, витамина B_{12}, нек-рых антибиотиков), а также нек-рых светостойких фталоцианиновых красителей

П умеренно токсичен; его пары вызывают стойкое и упорное повышение т-ры тела, $ЛД_{50}$ 74 мг/кг (кролики, перорально).

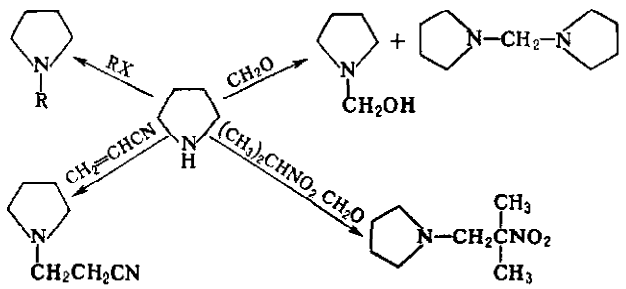
П используют для синтеза пирролидина и нек-рых лек ср-в Он впервые был открыт Ф Ф Рунге в 1834 в кам -уг смоле, в чистом виде получен Т Андерсоном в 1858 при сухой перегонке рогов и копыт.

Лит Общая органическая химия, пер с англ , т 8, М , 1985, с 332–88 Gossauer A, Die Chemie der Pyrrole, B, 1974, Jones R A, Bean G P, The chemistry of pyrroles, N Y L 1977, Anderson H J, Loader C E, «Synthesis», 1985, N 4 p 353–64

М А Юровская

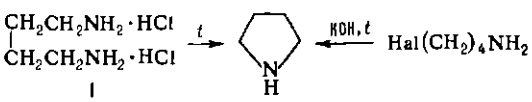
ПИРРОЛИДИН (тетрагидропиррол, тетраметиленимин), мол м 71,12, бесцв жидкость с резким аммиачным запахом, дымит на воздухе, т кип 86,6 °С, d_4^{20} 0,8586, n_D^{20} 1,4426, хорошо раств в воде и большинстве орг р-ри-телей, сильное основание, pK_a 11,27 С к-тами образует соли гидрохлорид, т пл. 206–208 °С, пикрат, т пл 113 °С

П обладает св-вами вторичных *аминов,* напр легко алкилируется в положение 1 при действии алкилгалогенидов и спиртов, взаимод с акрилонитрилом и формальдегидом, в качестве аминной компоненты вступает в р-цию Манниха.



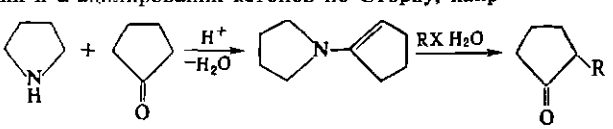
При каталитич дегидрировании П превращ. в пиррол, при окислении хромовой к-той – в γ-аминомасляную к-ту

Получают П каталитич гидрированием пиррола или 3-пирролина, восстановлением сукцинимида, аммонолизом 1,4-дигалогенбутанов или тетрагидрофурана, пиролизом гидрохлорида 1,4-тетраметилендиамина (путресцина, ф-ла I) *или циклизацией 1-амино-4-галогенбутанов под действием* щелочи, напр



N-Алкилзамещенные П получают алкилированием П или циклизацией N-галогенопроизводных вторичных алифатич аминов по *Гофмана–Лефлера реакции*

В лаб практике П применяют для синтеза енаминов, используемых в качестве промежут соед при α-алкилировании и α-ацилировании кетонов по Сторку, напр



Кольцо П – структурный фрагмент мн биологически активных соед , напр никотина, алкалоидов группы тропана (атропина, кокаина, экгонина и др), алкалоида гигрина, в небольших кол-вах П содержится в листьях табака и в опии Важнейшие производные П – *пролин,* 2-пирролидон (см *Лактамы*), *1-винил-2-пирролидон, сукцинимид*

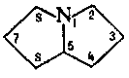
П возбуждает центр нервную систему, снижает (при длит воздействии) содержание гемоглобина в крови, усиливает диурез $ЛД_{50}$ 0,3 г/кг (белые крысы, перорально), ПДК 0,1 мг/м^3

П и его производные – сырье для синтеза нек-рых лек ср-в

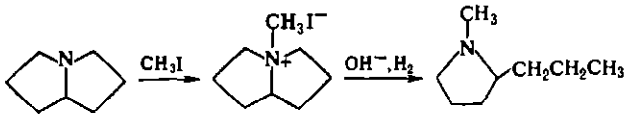
Лит Гетероциклические соединения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ, т 1, М, 1953, с 219, Шмушкович Дж, в сб Успехи органической химии, пер с англ, т 4, М, 1966, с 5–123, Schofield K, Hetero-aromatic nitrogen compound. Pyrroles and pyridines, L, 1967, Kovacic P, Lowery M K, Field K. W, «Chem Rev», 1970, v. 70, № 6, p. 639–65

Р А Караханов, В И Келарев

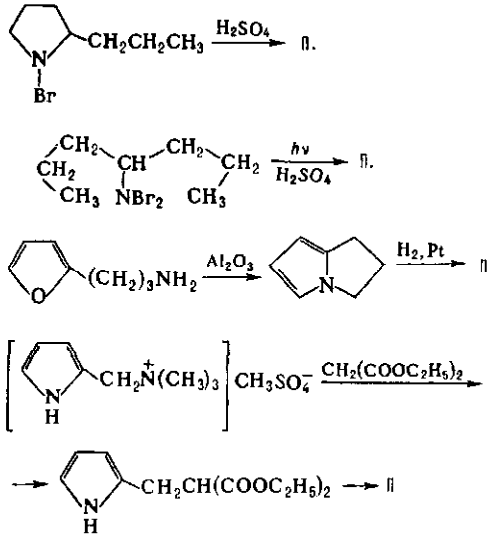
ПИРРОЛИЗИДИ́Н (1-азабицикло[3.3.0]октан), мол. м. 111,18; бесцв. маслянистая жидкость с аминным запахом; т. кип. 148 °С; d_4^{20} 0,9149; n_D^{20} 1,4700; раств. в воде. Существует преим. в конформации с *цис*-сочленением колец.



По хим. св-вам П.– третичный амин; легко образует соли и четвертичные аммонневые основания, напр. тетрахлораурат $C_7H_{13}N\cdot HAuCl_4$ с т. пл. 235 °С, гексахлорплатинат $2C_7H_{13}N\cdot H_2PtCl_6$ с т. пл. 205–206 °С, пикрат с т. пл. 258–260 °С, иодметилат с т. пл. 344–345 °С. При окислении легко превращ. в N-оксид. При действии щелочей на четвертичные соли П. происходит расщепление кольца; послед. гидрирование продуктов р-ции приводит к 1-метил-2-пропилпирролидину



Получают П. действием конц H_2SO_4 на N-бром-2-пропилпирролидин, циклизацией N,N-дибром-4-аминогептана, каталитич. дегидратированием 2-(3-аминопропил)фурана с послед. гидрированием промежуточно образующегося 1,2-триметиленпиррола, конденсацией оснований Манниха, полученных из пиррола, с малоновым эфиром с послед. восстановит. циклизацией:



Циклич. система П – основа алкалоидов сложноцветных (Compositae), бурачниковых (Boraginaceae), люпиновых (Lupinus L) и нек-рых др растений

Лит Kochetkov N K, Likhosherstov A M, в сб Advances in heterocyclic chemistry, v 5, N.Y–L, 1965, p 315–67

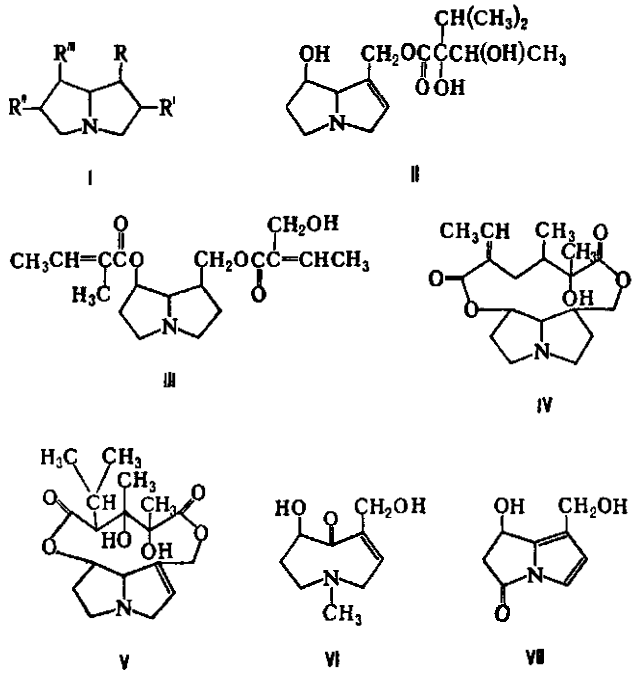
М А Юровская

ПИРРОЛИЗИДИ́НОВЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ, содержат в молекуле остаток *пирролизидина*. Обнаружены в 14 семействах, а также в животных организмах Наиб богаты этими алкалоидами растения родов бузульник (Ligularia) и крестовник (Senecio) семейства сложноцветных, чернокорень (Cynoglossum), гелиотроп (Heliotropium) и трахелантус (Trachelanthus) семейства бурачниковых, кротолярия (Crotolaria) семейства бобовых. Включает ок 250 представителей

П. а. разделяют на три группы 1) неэфирные алкалоиды, 2) сложные эфиры монокарбоновых к-т, 3) макроциклич. диэфиры. Неэфирные алкалоиды представляют собой обычно вязкие жидкости или низкоплавкие кристаллы, хорошо раств. в воде и орг. р-рителях; сильные основания. К ним относят, в частности, гелиотридин (ф-ла I; двойная связь в положении 3,4. R = CH_2OH, R′ = R″ = H, R‴ = OH), трахелантамидин (I; R′ = R″ = R‴ = H, R = CH_2OH), 1-метилен-7-гидроксипирролизидин (I; R‴ = OH, R = =CH_2, R′ = R″ = H), лабурнин (I; R = CH_2OH, R′ = R″ = R‴ = H).

Эфиры монокарбоновых к-т – вязкие жидкости или кристаллич. низкоплавкие в-ва; умеренно раств. в воде и орг. р-рителях; основания средней силы; часто существуют в виде N-оксидов. Примерами могут служить индицин (II), линделофин (I; R = $CH_2OC(O)C[CH(CH_3)_2](OH)CH(OH)CH_3$, R′ = R″ = R‴ = H) и саррацин (III).

Макроциклич. диэфиры – кристаллич. высокоплавкие в-ва, плохо раств. в воде, хорошо – в орг. р-рителях; слабые основания. Эта группа включает, напр, платифиллин (IV) и триходесмин (V). Нек-рые макроциклические П. а. – сложные эфиры, образованные с участием отонецина (VI) или дигидропирролизинона (VII). Среди П. а. имеются хлорсодержащие алкалоиды, напр. лолидин (VIII).



Продуктами гидролиза П. а. являются аминоспирты и к-ты, наз. нециновыми. Большинство из них получены синтетически.

П а. обладают широким спектром биол. активности. Попадание в пищу растений, содержащих П а, может вызвать массовые отравления людей и животных Ряд П. а гепатотоксичны, оказывают канцерогенное действие, некоторые проявляют противоопухолевую активность (триходесмин, N-оксид индицина), обнаруживают гипотензивные св-ва.

Есть П. а., применяемые в медицине. Наиб. значение среди них имеют платифиллин и саррацин, содержащиеся в растениях рода крестовник (Senecio) Платифиллин представляет собой бесцв. кристаллы, т пл 129 °С, $[\alpha]_D$ −56° (хлороформ); хорошо раств. в хлороформе, хуже – в этаноле, бензоле, ацетоне, не раств. в воде. Образует пикрат (т. пл. 199–200 °С), иодметилат (216–217 °С), битартрат (193–194 °С) Саррацин – бесцв. кристаллы, т. пл. 51–52 °С, $[\alpha]_D$ −130 °С (этанол); хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, плохо – в воде. Образует пикрат (т. пл.

140–141 °С), битартрат (177–179 °С). Сырьем для пром. получения этих алкалоидов служат крестовник широколистный (S. rhombifolius) и крестовник косозубчатый (S. sarracenicus). Платифиллин и саррацин оказывают холинолитич. и спазмолитич. действие и широко применяются при спазмах гладкой мускулатуры органов брюшной полости, бронхиальной астме, гипертонич. болезни и др.

Лит.: Садритдинов Ф. С., в кн.: Фармакология природных соединений, Ташкент, 1979; Bull L. B., Culvenor C. C. J., Dick A. T., The pyrrolizidine alkaloids, Amst., 1968; Klásek A., Weinbergová O., в кн.: Recent developments in the chemistry of natural carbon compounds, v. 6, Bdpst, 1975, p. 35–121.

М. В. Тележевецкая.

ПИРУВАТКАРБОКСИЛА́ЗА, фермент класса лигаз, катализирующий обратимую р-цию образования щавелевоуксусной к-ты (оксалоацетата) из пировиноградной (пирувата):

$$CH_3C(O)COOH + CO_2 + H_2O + АТФ \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HOOCC(O)CH_2COOH + АДФ + H_3PO_4$$

АДФ – аденозиндифосфат

Равновесие р-ции сдвинуто вправо. Кофермент **П.** – **биотин,** связанный с ε-аминогруппой остатка лизина, к-рый расположен в активном центре фермента. АТФ участвует в р-ции в виде Mg-соли.

П. обнаружена только у животных. Фермент из печени цыпленка состоит из 4 тетрамеров, содержащих по 4 идентичные субъединицы с мол. м. ок. 40 тыс. (мол. м. всей молекулы ок. 660 тыс.). Каждый тетрамер содержит одну молекулу биотина и один ион Mn^{2+}. Для П. характерна аллостерич. регуляция активности (регуляторный участок находится не на той субъединице, где находится активный центр фермента).

Р-ция, катализируемая П., – наиб. важная в обеспечении пополнения промежут. в-вами *трикарбоновых кислот цикла* (такие р-ции наз. анаплеротическими), имеет большое значение для *глюконеогенеза.*

Аллостерич. регулятор (активатор) р-ции – ацетил-кофермент А. Под его влиянием происходит ассоциация малоактивных тетрамеров в нативную молекулу П. (на холоду фермент диссоциирует на 4 тетрамера). Избыток активатора стимулирует образование в митохондриях щавелевоуксусной к-ты, что, в свою очередь, обусловливает увеличение скорости синтеза из последней и ацетил-кофермента А лимонной к-ты.

У бактерий и зеленых растений синтез щавелевоуксусной к-ты происходит с помощью др. фермента – фосфоенолпируваткарбоксилазы.

Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т. 2, гл. 10, М., 1982, с. 732–75; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 107–109.

З. С. Каган.

ПИТА́ТЕЛИ, устройства для равномерной и регулируемой подачи сыпучих материалов (или штучных изделий) из бункеров и др. загрузочных приспособлений к транспортирующим либо технол. агрегатам. П. могут быть иногда использованы как объемные *дозаторы.* По конструкции различают транспортерные, лотковые, плунжерные, барабанные, шнековые, тарельчатые, вибрационные и иные П. Их наиб. важные характеристики приведены в табл.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИТАТЕЛЕЙ

Питатель	Движение рабочего органа	Подаваемый материал
Транспортерный	Поступательное	Порошковый, хлопьевидный, волокнистый, кусковой
Лотковый	Колебательное	Крупнозернистый, кусковой
Плунжерный	Возвратно-поступательное	Порошковый, мелкозернистый
Барабанный	Вращательное вокруг горизонтальной оси	Грубый порошок, зернистый, мелкокусковой
Шнековый	Вращательное	Порошковый, мелкозернистый
Тарельчатый	Вращательное вокруг вертикальной оси	Порошковый, мелкозернистый
Вибрационный	Колебательное	Порошковый, зернистый, кусковой, хлопьевидный

Транспортерные П. подразделяют на ленточные и пластинчатые. В первых несущими элементами служат транспортерные ленты, во вторых – соединенные между собой металлич. пластины. Производительность П. ($м^3/ч$) определяют по ф-ле:

$$Q_{тр} = 60\pi Dnbh,$$

где D и n – диаметр (м) и частота вращения ($с^{-1}$) барабана транспортера; b и h – ширина и толщина (м) слоя материала на ленте (пластинах). Обычно производительность ленточных П. составляет до 180 $м^3/ч$, пластинчатых – 650 $м^3/ч$. Мощность электродвигателя, как правило, до 20 кВт.

Ленточные П. применяют в осн. для подачи сухих дробленых и молотых материалов, пластинчатые – кусковых материалов.

Лотковые (качающиеся) П. В подвесных П. лоток подвешивается на тягах (рис. 1,*а*) и получает колебат. движение от эксцентрикового механизма. Такие устройства используют преим. для подачи легких сыпучих материалов (напр., соды) с насыпной плотн. до 1000 $кг/м^3$ и размером кусков до 500 мм. Кареточные П. имеют аналогичный привод, но лоток установлен на роликовые опоры (рис. 1,*б*); их применяют для подачи абразивных материалов с насыпной плотн. до 2500 $кг/м^3$ и размером кусков до 200 мм. Производительность лотковых П. 8–50 т/ч, мощность электродвигателя 1,5–4,5 кВт.

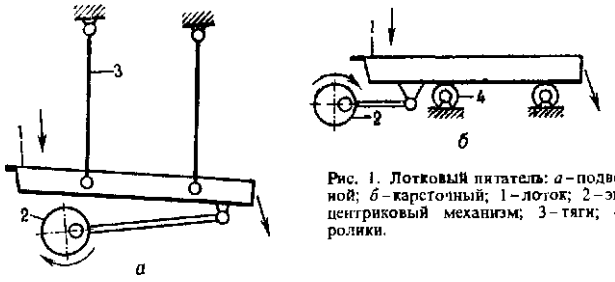


Рис. 1. Лотковый питатель: *а* – подвесной; *б* – карточный; 1 – лоток; 2 – эксцентриковый механизм; 3 – тяги; 4 – ролики.

Плунжерные П. (рис. 2) осуществляют перемещение и подачу материалов за счет поступат. движения т. наз. подавателя. Изменяя его ход, можно регулировать производительность П. (до 5 $м^3/ч$).

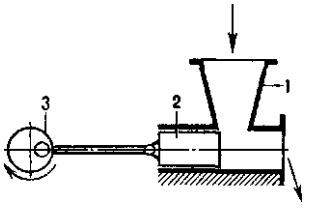


Рис. 2. Плунжерный питатель: 1 – корпус; 2 – подаватель; 3 – эксцентриковый механизм.

Барабанные П. чаще всего бывают ячейковые (рис. 3,*а*) или секторные (рис. 3,*б*). При вращении барабана (частота до 5 $с^{-1}$) его ячейки (секции) заполняются материалом,

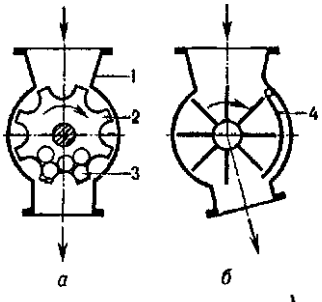


Рис. 3. Барабанный питатель: *а* – ячейковый; *б* – секторный; 1 – корпус; 2 – барабан; 3 – шары; 4 – скребок для удаления излишка материала.

а при повороте на 180° разгружаются. Число ячеек 3–12. Для улучшения разгрузки внутрь барабана иногда заклады-

вают шары или устанавливают вибровозбудители, предупреждающие также свободообразование в бункерах. Производительность П. (0,05–6 м³/ч) находят по ф-ле:

$$Q_б = 60Vin\varphi\rho,$$

где V и i – объем (м³) и число ячеек; n – частота вращения барабана (с$^{-1}$); φ – коэф. разрыхления материала. Мощность электродвигателя до 0,4 кВт.

Шнековые (винтовые) П. Рабочий орган – шнек или винт с постоянным шагом либо шагом, увеличивающимся в направлении движения материала, что позволяет избежать его спрессовывания. При необходимости нагревания или охлаждения поступающего материала корпус П. снабжается спец. рубашкой, а вал и шнек выполняются полыми для подачи в них теплоносителя либо охлаждающего рассола. Производительность П. (обычно 0,5–8 т/ч) рассчитывают по ф-ле:

$$Q_ш = 15\pi D^2 t\Psi n\rho,$$

где D, t и n – диаметр (м), шаг (м) и частота вращения (с$^{-1}$) шнека. Мощность электродвигателя 1,5–5 кВт.

Шнековые П. могут использоваться для подачи, наряду с указанными в табл., грубых порошковых материалов, если допускается иск-рое их истирание.

Тарельчатые (дисковые) П. изготовляют в зависимости от условий применения в подвесном или опорном исполнении с подвижной обоймой (рис. 4,*а*) либо с поворотным скребком (рис. 4,*б*). Производительность П. (до 15 м³/ч) находят по ф-ле:

$$Q_т = [20\pi h(R^2 + r^2 + Rr) - \pi r^2 h],$$

где R, h и r – радиус тарелки у основания конуса материала, высота его кольца и радиус верх. кромки среза последнего; n – частота вращения тарелки (обычно $n \leqslant 0{,}273/\sqrt{R}$ с$^{-1}$). Мощность электродвигателя 0,5–0,8 кВт.

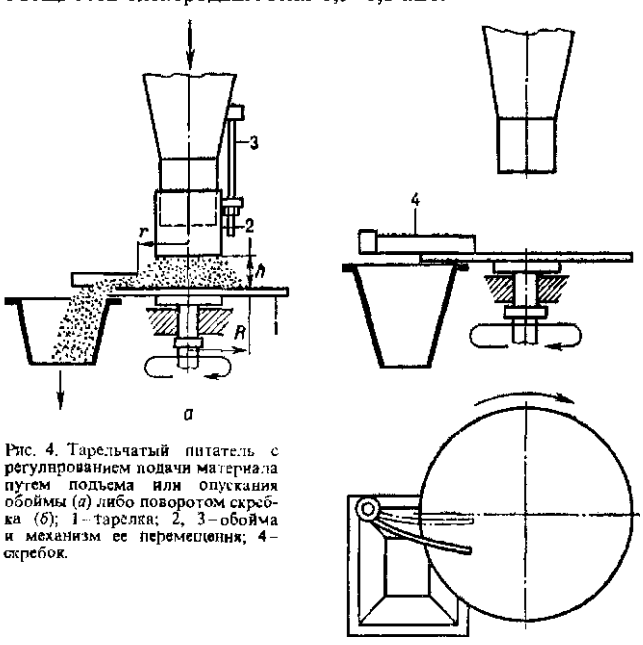


Рис. 4. Тарельчатый питатель с регулированием подачи материала путем подъема или опускания обоймы (*а*) либо поворотом скребка (*б*); 1 – тарелка; 2, 3 – обойма и механизм ее перемещения; 4 – скребок.

Тарельчатые П. используют, как правило, для подачи сухих материалов.

Вибрационные П. состоят из грузонесущего органа (желоба, лотка), свободно опирающегося или подвешенного на упругих опорах к несущей конструкции, и вибровозбудителя, сообщающего ему направленные колебания для обеспечения перемещения материала. Наиб. распространены электромагн. и инерционные вибровозбудители (см. *Вибрационная техника*). Грузонесущие органы при подаче пылящих и токсичных материалов герметизируются. Производительность П. (до 2000 т/ч) определяется выражением:

$$Q_в = 10^3 F\rho v_{ср},$$

где F – площадь сечения потока материала на лотке (м²). Среднюю скорость вибротранспортирования (0,2–0,6 м/с) находят по ф-ле:

$$v_{ср} = k_п k_т k_у A\omega\cos\beta,$$

где $k_п$ – коэф. передачи скорости (0,45–0,9); $k_т$ – коэф. толщины слоя (0,75–1,0); $k_у$ – коэф., учитывающий угол наклона лотка (0,75–1,0); A – амплитуда вибраций (м); ω – частота (рад/с) вынужденных колебаний; β – угол вибрации (обычно 25–30°). Мощность электродвигателя до 16 кВт.

Вибрационные П. – универсальные устройства для подачи практически любых сыпучих материалов, кроме липких и влажных.

Лит.: Сапожников М. Я., Дроздов Н. Е., Справочник по оборудованию заводов строительных материалов, 3 изд., М., 1970; Александров М. П., Подъемно-транспортные машины, 6 изд., М., 1985; Варсонофьев В. Д., Кольман-Иванов Э. Э., Вибрационная техника в химической промышленности, М., 1985.

Э. Э. Кольман-Иванов.

ПИ́ТТИНГОВАЯ КОРРО́ЗИЯ, коррозия металлов, ведущая к образованию питтингов [англ. pitting, от pit – покрывать(ся) ямками], т. е. язв, полостей в металле, начинающихся с его поверхности. Питтинги возникают гл. обр. в защитном слое (нанесенном или образовавшемся естеств. образом) по местам разл. дефектов (трещин от внутр. напряжений, пор, микровключений, выхода на пов-сть границ зерен, дислокаций и т. п.). В зависимости от продолжительности П. к. и др. факторов глубина и поперечник питтинга могут изменяться от мкм до см. Питтинги могут нарушать функционирование самых разл. изделий – от тонких мембран и проводников микросхем до толстостенных аппаратов, емкостей и труб. Среди причин коррозионных повреждений хим. и энергетич. оборудования доля П. к. составляет от 15 до 50%. От питтингов часто развиваются коррозионные трещины (см. *Коррозия под напряжением*), что значительно повышает опасность П. к.

П. к. протекает по электрохим. механизму (см. *Коррозия металлов*). Линейная скорость $v_{пит}$ углубления питтинга при стабилизировавшейся П. к. металла М может достигать $10–10^4$ мм/год. Это обусловлено тем, что в питтинге локализуется анодная р-ция $M = M^{z+} + ze$ (z – *зарядовое число* иона), а катодная р-ция чаще всего протекает в намного большей по размерам зоне пов-сти вокруг питтинга, если защитный слой достаточно электропроводен. Таким св-вом обладают мн. пассивирующие слои (см. *Пассивность металлов*), окалина, возникающая при высокотемпературной *газовой коррозии*, катодные металлич. покрытия и др. Наиб. специфична по своему механизму П. к. пассивных металлов, обычно связанная с воздействием того или иного активирующего аниона А (Cl^-, Br^-, CNS^-, SO_4^{2-}, ClO_4^- и др.) на активные центры пассивирующего слоя (дефекты). Такие центры периодически выходят на пассивную пов-сть по мере ее растворения, образуя участки с кратковременно повыш. локальной скоростью растворения, к-рые могут стать зародышами питтингов. В водных и мн. водно-орг. средах превращение зародыша в устойчиво развивающийся питтинг обычно происходит при условии, что потенциал коррозии металла превышает нек-рое значение, наз. критич. потенциалом питтингообразования $E_{пк}$ (миним. потенциал П. к.). Для металла, потенциал коррозии к-рого находится в пассивной или активной области ($E_{кор}$ или $E'_{кор}$ соотв., рис. 1) (см. *Анодное растворение*), при достижении $E_{пк}$ происходит резкий рост анодного тока растворения. Вероятность развития зародыша питтинга превышает вероятность его гибели (репассивации) вследствие того, что вблизи активных центров из-за ускоренного миграц. подвода анионов-активаторов А повышена их локальная концентрация в р-ре, а на самих центрах соотв. адсорбция. В результате при $E \geqslant E_{пк}$ пасси-

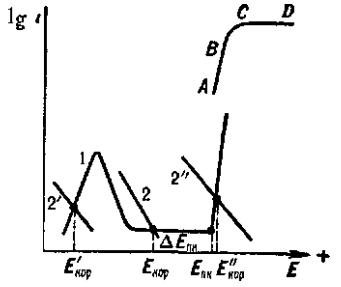


Рис. 1. Кривые зависимости от потенциала E логарифма скорости i анодного растворения пассивирующегося металла, подвергающегося питтинговой коррозии при $E \geqslant E_{пк}$ (1) и катодной р-ции при установлении потенциала коррозии в пассивной (2), активной (2') областях и в области питтингообразования (2'') $ABCD$ – зависимость логарифма скорости растворения металла в питтинге.

ЗНАЧЕНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ (0,5–1,0 М водный раствор NaCl при 20–25°С)

Металл	$E_{пк}$, В*
Mg	−1,42
Al	~ −0,5
Fe	− (0,050 − 0,1)
Ni	0,1 − 0,15
Нержавеющая сталь	0,1 − 0,25
Zr	≈0,4
Ti	8–10

* Относительно нормального водородного электрода

вирующий слой MO_x теряет энергетич. устойчивость в системе $M(MO_x) - A^- - H_2O$. Полагают, что при $E \geqslant E_{пк}$ достигается настолько высокая локальная скорость анодного растворения в активных центрах ($i_{пит}$), что она превышает скорость процесса репассивации, поскольку ему препятствует образование при растворении металла агрессивного концентрир. кислого р-ра соли М и А или солевого (оксисолевого) слоя, обладающего высокой катионной проводимостью. Пока при росте питтинга значения $i_{пит}$, связанные со скоростью $v_{пит}$ в соответствии с законом Фарадея, остаются достаточно высокими, процесс самоподдерживается. Важнейшую роль играет каталитич. участие в р-ции анионов А. По-видимому, к.-л. из электрохим. стадий процесса вблизи $E_{пк}$ замедлена, что приводит к увеличению $i_{пит}$ с ростом электродного потенциала (участок AB на кривой, рис. 1); при этом обычно образуются питтинги типов *а* и *б* (рис. 2). В области более высоких значений E (участок CD) процесс лимитируется транспортной стадией (подвод H_2O или отвод M^{z+}) или омич. падением потенциала и имеет сходство с электролитич. полированием металла (образуются питтинги типа *в*, рис. 2).

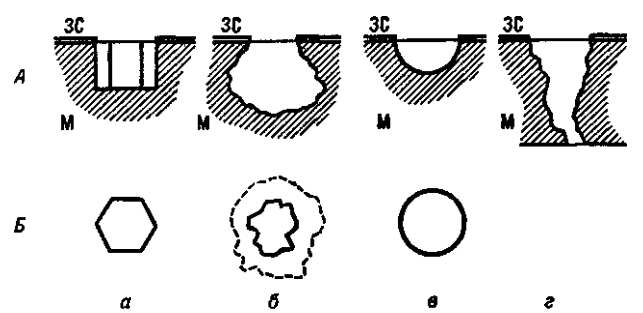


Рис 2 Питтинги разл формы в поперечном разрезе (*А*) и в плане (*Б*) *а* – кристаллографически ограненный, *б* – обычный типа язвы, *в* – полусферический с блестящей внутр пов-стью, *г* – сквозной свищ в металлич стенке М – металл, ЗС – защитный слой

Величина $E_{пк}$ зависит от природы металла, т-ры, состава р-рителя, концентрации c_A и природы анионов-активаторов (см. табл.). При обычных т-рах в водных р-рах галогенид-ионов $E_{пк}$ снижается примерно на 0,1 В с ростом c_A на порядок и в ряду Cl^-, Br^-, I^- для одних металлов возрастает (Fe, Zr, Al и др.), а для других убывает (Ti, Nb, Ta). Увеличивать $E_{пк}$ и тем самым подавлять П к. могут мн. неорг. анионы (в условиях, когда они сами ее не вызывают) и нек-рые орг. в-ва (ингибиторы П. к.).

При отсутствии анодной поляризации П. к. пассивного металла развивается в условиях, когда катодный процесс смещает его потенциал в область $E \geqslant E_{пк}$ (кривая *2''*, потенциал $E''_{кор}$ на рис 1). В связи с этим в качестве практич. электрохим. характеристики стойкости металла против П к. можно использовать разность $\Delta E_{пк} = E_{пк} - E_{кор}$, с повышением к-рой вероятность П. к. резко убывает. Рост $\Delta E_{пк}$ м б. достигнут применением металлов с высокими $E_{пк}$ (напр., титана в хлоридных р-рах) или использованием этих металлов в качестве легирующих элементов (напр., хрома в сплавах Fe–Cr и Fe–Cr–Ni); полезны гомогенизация структуры путем рафинирования, термич., термомех. обработки, аморфизации, уменьшение c_A, введение в р-р ингибиторов П. к., воды и др. Можно также увеличить $\Delta E_{пк}$ снижением $E_{кор}$, напр понижать концентрацию окислителя в р-ре. Эффективна *электрохимическая защита* со смещением потенциала металла от $E''_{кор}$ в область $E < E_{пк}$.

Лит Колотыркин Я М, Попов Ю А, Алексеев Ю В, в сб Итоги науки и техники Коррозия и защита от коррозии, т 9, М, 1982, Кеше Г, Коррозия металлов, пер с нем, М, 1984, Кузнецов Ю И, «Защита металлов», 1984, т 20, № 3, с 359, Фрейман Л И, в сб Итоги науки и техники Коррозия и защита от коррозии, т 11, М, 1985, Томашов Н Д, Чернова Т П, Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы М 1986

Л И Фрейман

ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ, вводятся в пищ. продукты с целью улучшения технол. процесса произ-ва, структуры, физ.-хим. и органолептич св-в, увеличения сроков хранения, повышения биол и пищ ценности. К ним относят синтетич. и прир. консерванты, антиоксиданты, окислители, разрыхлители, эмульгаторы, стабилизаторы, в-ва, регулирующие pH, красители, вкусовые в-ва и ароматизаторы, интенсификаторы вкуса и запаха, витамины, микроэлементы, аминокислоты, а также природные пряности.

Консерванты применяют для предупреждения порчи продуктов микроорганизмами. К ним относятся: SO_2, сульфиты, гидросульфиты – для консервирования плодоовощных продуктов, полуфабрикатов и вин, предотвращают также потемнение нек-рых рыбных продуктов, сушеных овощей и фруктов, бензойная к-та и ее соли – для увеличения сроков хранения нек-рых безалкогольных напитков, повидла, икры, яичного меланжа; сорбиновая к-та и ее соли – добавляют в плодово-ягодные соки, маргарин, майонез, сгущенное молоко, плавленые сыры и др; H_2O_2 – в произ-ве полуфабрикатов из моркови и белых кореньев, пищ. желатина, для обработки молока, направляемого на сыроделие, обладает также отбеливающим действием; гексаметилентетрамин (уротропин) – для консервирования икры. За рубежом в качестве консервантов используют эфиры *п*-гидроксибензойной к-ты, пропионовую к-ту и ее соли, бифенил, *о*-фенилфенол, дегидрацетовую к-ту, антибиотики пимарцин и низин. В нек-рых странах находят применение нитрофурановые соединения.

Антиокислители предохраняют жиры от окислит. порчи и прогоркания. Применение находят *трет*-бутилфенолы, напр. 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксианизол и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол) и др., аноксомер (полимер *трет*-бутилгидрохинона с дивинилбензолом), эфиры галловой к-ты, токоферолы, аскорбиновая к-та и ее соли, тиодипропионовая к-та $S(CH_2CH_2COOH)_2$ и ее цитраты.

Для изменения и сохранения консистенции продуктов используют различные П. д. К загустителям и студнеобразователям относятся растит. полисахариды (пектин, агар, альгинат Na, карраген, гуммиарабик и нек-рые камеди), желатин, крахмал, модифицированные путем обработки к-тами (CH_3COOH, H_3PO_4), щелочами, ферментами и др., целлюлоза и ее эфиры. В качестве разрыхлителей используют нестойкие к нагреванию карбонаты и гидрокарбонаты – $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, а также тартраты, напр. гидротартрат К.

В качестве эмульгаторов и пенообразователей применяют моно- и диацилглицериды – продукты этерификации глицерина лимонной, молочной, винной, рицинолевой, янтарной, пальмитиновой к-тами; твины (сорбитали); стеароилмолочную к-ту и ее соли, а в качестве пеногасителей – полидиметилсилоксан (за рубежом также гидроксистеарин). В нек-рых странах, в частности в СССР, применение твинов ограничено из-за их способности повышать проницаемость клеточных оболочек.

Для удаления из пищ. продуктов растворенных и взвешенных компонентов используют комплексообразователи, сорбенты, флокулянты и др. осветлители. Такими св-вами обладают этилендиаминтетрауксусная к-та, тринатриевая соль нитрилотриметилфосфоновой к-ты, $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$, антраниловая к-та, фитин, таннин, а также полимеры с высокой абсорбц. способностью, напр. поливинилпирролидон, полиакриламид, полиэтиленоксид и нек-рые др. Следует учитывать их влияние на метаболизм минер. в-в в организме. Большинство добавок после взаимод. с компонентами пищ. продукта удаляют.

Для окраски пищ. продуктов используют прир. и синтетич. красители. Для придания цвета от желтого до темно-оранжевого применяют каротин и каротиноиды растит. происхождения и β-каротин, полученный микробиол. путем (β-каротин является одновременно провитамином А). Для окрашивания кондитерских изделий и напитков используют водорастворимые красители. Красный цвет обеспечивают антоцианы, полученные гл. обр. из неядовитых растений (темные сорта винограда, черная бузина, смородина, черноплодная рябина, сорго и др.); желтый – экстракт из корневища тропич. растения куркума [действующее начало – 1,7-*бис*-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1.6-гептадиен-3,5-дион], из шафрана, действующее начало – кроцин $ROOC[C(CH_3)=CHCH=CH]_2CH=C(CH_3)CH=CHCH=C(CH_3)COOR$ (R – остаток дисахарида генциобиозы); зеленый – нек-рые производные хлорофилла, напр. его медный комплекс (*последний используют за рубежом*). Для окраски винно-водочных и кондитерских изделий, супов и соусов применяют «сахарный колер» (жженый сахар). Минер. краситель – ультрамарин используют для отбеливания сахара.

Применение синтетич. красителей (дифенил- и трифенилметановых, ксантеновых, антрахиноновых, азокрасителей и др.) в СССР крайне ограничено. Для окрашивания кондитерских изделий, напитков и нек-рых др. продуктов разрешены индигокармин и тартразин. За рубежом используют до 30–40 разл. синтетич. красителей.

Из неорг. красителей применяют $CaCO_3$, $CaSO_4$, TiO_2 как белые пигменты и соли Fe как желтые и черные пигменты для окраски нек-рых продуктов (искусств. икра, за рубежом – кондитерские изделия); сульфиты, $NaNO_2$ как цветообразующие в-ва в произ-ве мясных продуктов, обладают также консервирующим действием.

В качестве отбеливателей, гл. обр. муки, применяют броматы и иодаты К и Са, бензоилпероксид, хлор и ClO_2, персульфаты NH_4 и К. В СССР разрешен бромат К.

Обширную группу П. д. составляют ароматизаторы (душистые в-ва), применяемые в виде индивидуальных в-в (ванилин, диацетил) или разл. комбинаций (эссенций, коптильных жидкостей). Различают три группы. 1) Прир. ароматизаторы получают из овощей, фруктов, растений в виде экстрактов, настоев и т. д. 2) Ароматизаторы, структура к-рых идентична соед., найденным в прир. продуктах, выделяют из с.-х. сырья или получают синтетич. путем. К ним относят цитраль (цитрусовые), линалоол и гераниол (яблоки, виноград, абрикосы и др.), диметилсульфид (чеснок, горчица), коричный альдегид (корица, какао, кофе, чай, томаты), γ-ноналактон (нек-рые фрукты, сыры и др.), пиридин (спаржа, лук, чеснок, томаты и др.), гексаповую, октановую и др. к-ты (фрукты, земляника, черника и др.), мальтол (молоко, молочные продукты, хлеб и др.); в грибах найден 1-октен-3-ол, в малине – 3-(4-гидроксифенил)-2-бутанон. 3) Ароматизаторы, не обнаруженные в природе, но имитирующие их, напр. этилванилин, этилмальтол, аллилоевый эфир феноксиуксусной к-ты. В пром-сти их синтезируют из хим. в-в, а также по р-ции Майара (р-ция между аминокислотами и сахарами), моделирующей процессы формирования аромата при термич. обработке прир. продукта, напр. ароматизаторы для мяса, рыбы, шоколада и др.

Близкую по функцион. назначению группу составляют интенсификаторы вкуса и запаха и вкусовые в-ва: соли L-глутаминовой к-ты (усиливают мясной вкус в овощных блюдах и супах), 5′-рибонуклеотиды – соли гуаниловой и инозиновой к-т, в неск. раз эффективнее глутаматов. При добавлении их в бульон в кол-ве 50–200 мг/кг создается иллюзия вязкости и сытости. Получают хим. и микробиол. путем.

Для подслащивания пищ. продуктов вместо сахара применяют: сорбит, ксилит, маннит – в диетич. питании для снижения калорийности пищи; синтетич. сладкие в-ва – *сахарин* (в 400–500 раз слаще сахарозы), цикламаты (соли цикламовой к-ты, в 40–50 раз слаще сахарозы, в нек-рых странах запрещены), ацесульфам К (калиевая соль 2,2-диоксида 3,4-дигидро-6-метил-1,2,3-оксатиазин-4-она, в 130 раз слаще сахарозы), *аспартам* (в 180–200 раз слаще сахарозы, обычное потребление до 1 г в день). В Великобритании выпускают также тауматин (талин, в 2500 раз слаще сахарозы), получают его экстракцией из плодов Thaumatococcus danielli (Судан, Гана и др.).

Полифункцион. значение в качестве П. д. имеют неорг. соед. – к-ты, основания, соли, к-рые используют для регулирования pH среды, в качестве разрыхлителей, для повышения термостойкости молока при его стерилизации, в произ-ве мороженого, сыроварении (фосфаты) и др.

Применяемые в качестве П. д. в-ва проходят гигиенич. и токсикологич. испытания. Использование их в пром-сти регламентировано спец. технол. инструкциями и санитарными правилами по применению пищевых добавок, утверждаемыми государственными органами, в к-рых указаны допустимые концентрации П. д. или их остатков в пищ. продуктах. На международном уровне медико-биол. рекомендации в отношении П. д. разрабатывает объединенный комитет экспертов ФАО – ВОЗ по П. д., к-рый устанавливает величину «приемлемого суточного поступления» (ПСП) – кол-во в-ва, не представляющее опасности для здоровья человека при постоянном поступлении. Запрещено использовать П. д. для фальсификации пищ. продуктов и исходного сырья.

Лит.: Штенберг А. И., Шиллингер Ю. И., Шевченко М. Г., Добавки к пищевым продуктам, М., 1969; Росивал Л., Энгст Р., Соколай А., Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах, пер. с нем., М., 1982; Безвредность пищевых продуктов, пер. с англ., М., 1986; Крутошикова А., Унгер М., *Подслащивающие вещества в пищевой промышленности*, пер. со словацкого, М., 1988; Органолептические методы оценок пищевых продуктов, Терминология, КНТТ АН СССР, М., 1990. *Р. В. Головня, А. Н. Зайцев.*

ПИЩИМУ́КИ РЕА́КЦИЯ, превращение тионфосфорных соед., содержащих хотя бы одну алкоксигруппу у атома Р в соответствующие тиоловые эфиры при действии алкилгалогенидов (т. наз. тион-тиольная перегруппировка):

$$(RO)_3P{=}S + R'Hal \xrightarrow[-RHal]{120-180\,^\circ C} (RO)_2P(O)SR'$$

Аналогичные превращ. происходят при действии на тионфосфорные соед. к-т Льюиса, солей аммония или фосфония, а также при термич. изомеризации исходного соед.; при этом одна молекула тионфосфата выступает в качестве алкилирующего агента:

$$2(RO)_3P{=}S \xrightarrow{140-220\,^\circ C} 2(RO)_2P(O)SR$$

У аллиловых эфиров тионфосфорных к-т изомеризация сопровождается аллильной перегруппировкой:

$$(RO)_2P(S)OCH_2CH{=}CHR' \xrightarrow{120-180\,^\circ C} (RO)_2P(O)SCHR'CH{=}CH_2$$

Термич. изомеризация несимметричных триалкилтионфосфатов приводит к смеси изомеров. В случае диалкиларил- и алкилдиарилтиоифосфатов в изомеризации участвует алкоксильная группа, напр.:

$$(RO)_2P(S)OAr \rightarrow ROP(SR)(O)OAr$$

Перегруппировка облегчается наличием электронодоиорных заместителей у атома Р. Так, легкость протекания П. р. снижается в ряду: $R_2P(S)OR' > RP(S)(OR')_2 > (RO)_3PS$.

Один из возможных механизмов перегруппировки включает образование квазифосфониевого соед. с послед. элиминированием алкилгалогенида:

$$(RO)_3P{=}S + R'Hal \rightarrow [(RO)_3\overset{+}{P}{-}SR'] Hal^- \rightarrow$$

$$\rightarrow (RO)_2P(O)SR' + RHal$$

Побочные продукты р-ции – метафосфаты, диалкилсульфиды и соли сульфония.

Тиоифосфаты, содержащие в β-положении алкильного радикала гетероатом с неподеленной парой электронов, изомеризуются в более мягких условиях, чем алкиловые эфиры. Так, диэтил (2-этилтиоэтил)тионфосфат при 90 °С за 24 ч изомеризуется на 50% (р-ция ускоряется в полярном р-рителе). В этом случае в качестве промежут. продукта, по-видимому, образуется сульфониевый ион:

$$(C_2H_5O)_2P(S)OCH_2CH_2SC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[(C_2H_5O)_2P(O)S\right]^- \left[CH_2(CH_2)S{-}C_2H_5\right]^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH_2SC_2H_5$$

П. р. используют в пром-сти при получении инсектицидов (напр., меркаптофоса), а также в лаб. синтезе, напр. при получении этилтиодихлорфосфата:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[-HCl]{PSCl_3} C_2H_5OPCl \xrightarrow{t} C_2H_5SPCl_2$$

Р-ция открыта П. С. Пищимукой в 1908.

Лит.: Нифантьев Э. Е., Химия фосфорорганических соединений, М., 1971, с. 172; Арбузов Б. А., в кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений, М., 1972, с. 19–21; Тейхман Х., там же, с. 249–54.

В. А. Гиляров.

ПЛА́ВИКОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Фтористый водород.*

ПЛА́ВИКОВЫЙ ШПАТ, см. *Флюорит.*

ПЛА́ВКОСТИ ДИАГРА́ММА, см. *Диаграмма состояния.*

ПЛАВЛЕ́НИЕ, переход в-ва из твердого кристаллич. состояния в жидкое при нагр.; фазовый переход первого рода, происходящий с поглощением теплоты. Главными характеристиками такого перехода чистых в-в являются т-ра и энтальпия П. Если состав плавящегося в-ва не изменяется, П. наз. конгруэнтным, если изменяется – инконгруэнтным.

П. предшествуют интенсивное разупорядочивание кристаллов в-ва (т. наз. предплавление) и проявление жидких микроучастков на пов-сти кристаллов и вблизи межкристаллитных границ. По мере нагревания микроучастки укрупняются и сливаются, формируя жидкую фазу, а кристаллы рассыпаются на фрагменты и уменьшаются в размерах до полного исчезновения. Теплота, подводимая к в-ву при П., расходуется в осн. на разрыв межатомных связей, а не на его нагревание. Поэтому чистые крупнокристаллич. в-ва в течение П. не изменяют свою т-ру (рис. 1). Для таких в-в т-ра П. служит идентифицирующей характеристикой и критерием их чистоты. П. в-в со сходной кристаллич. структурой описывается эмпирич. ф-лой Линдемана:

$$T_{пл} = AM\theta^2V^{2/3},$$

где $T_{пл}$ – т-ра П.; A – постоянная для группы в-в; M и V – мол. масса и объем в-в; θ – т-ра Дебая.

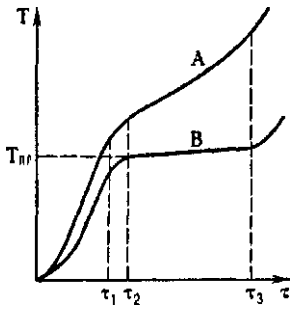


Рис. 1. Изменение т-ры (T) при нагр. чистого в-ва (А) и твердого р-ра (В) в течение времени τ при постоянной интенсивности подвода теплоты. При $\tau < \tau_1$ происходят нагревание в-ва, в интервале времени от τ_1 до τ_2 – предплавление, при $\tau > \tau_3$ – нагревание расплава.

Т-ра П. большинства чистых в-в (за исключением т. наз. аномальных – Bi, Ga, Sb, льда и др.) возрастает с увеличением давления. Для давлений, меньших 10^5 Па, зависимость $T_{пл}$ от давления p приближенно выражается эмпирич. ф-лой Симона:

$$\frac{p - p_0}{a} = \left(\frac{T_{пл}}{T_0}\right)^c - 1,$$

где a и c – постоянные для данного в-ва (см. табл.); p_0 и T_0 – координаты тройной точки (см. *Диаграмма состояния*).

ПАРАМЕТРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

В-во	$T_{пл}$, К	a, ГПа	c
Kr	115,78	0,2376	1,617
Xe	161,36	0,2610	1,589
In	429,93	3,58	2,30
Sn	505,05	5,70	3,40
NaCl	1074,15	1,67	2,70
Fe	1808	107,00	1,76
Rh	2236	50,00	1,30

При $p > 10^5$ Па ф-ция $T_{пл}$ (p) может иметь максимумы (рис. 2). Разница между т-рами П. полиморфных модификаций одного и того же в-ва достигает 270 К (напр., две кубич. модификации KCl), а кристаллов с разл. изотопным составом – 5 К (напр., водород и дейтерий). Крупные кристаллы чистого в-ва плавятся при более высокой т-ре, чем мелкие. При размерах кристаллов $d > 10$ нм т-ра их П. определяется по ф-ле:

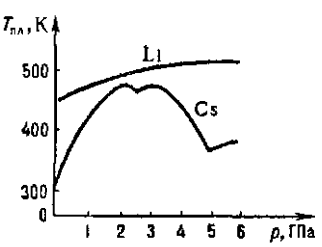


Рис. 2. Зависимость $T_{пл}$ щелочных металлов от давления.

$$T_d = T_{пл}\left(1 - 4\frac{\sigma V}{\Delta H_{пл} d}\right),$$

где σ – уд. поверхностная энергия кристаллов; $\Delta H_{пл}$ – мол. энтальпия П.

Переход мелкокристаллич. полидисперсных в-в в жидкое состояние происходит не при постоянной т-ре, а в интервале т-р (до неск. градусов): начинается при т-ре П. самых мелких, а завершается при т-ре П. наиб. крупных кристаллов. Твердые р-ры также плавятся в температурном интервале, к-рый может достигать десятков градусов и в соответствии с диаграммой состояния зависит от состава этих р-ров. Уд. энтальпия П. большинства в-в находится в пределах 10–300 кДж/кг и значительно уступает энтальпии парообразования. Возрастание при П. энтропии ΔS составляет 3–60 Дж/(моль·К); для большинства простых в-в ΔS не превышает 6–11 Дж/(моль·К). Связь между изменениями энтальпии, энтропии и объема в-в при П. и $T_{пл}$ описывается *Клапейрона–Клаузиуса уравнением*.

Неорг. простые в-ва плавятся (рис. 3) при т-рах от 2,0 К (^{4}He) до 3653 К (вольфрам). Среди соединений наиб. $T_{пл}$ имеют HfN (3603 К), ZrC (3803 К), TaC (4258 К) и HfC (4163 К). Т-ра П. металлов коррелирует с их способностью расширяться при нагр. (рис. 4).

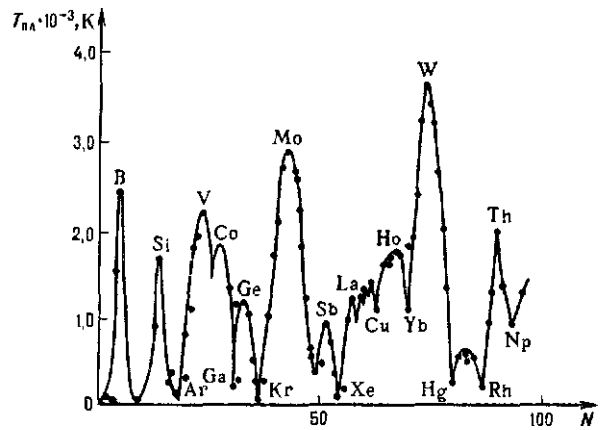


Рис. 3. Т-ра плавления простых в-в при p = 101325 Па (N – порядковый номер хим. элемента).

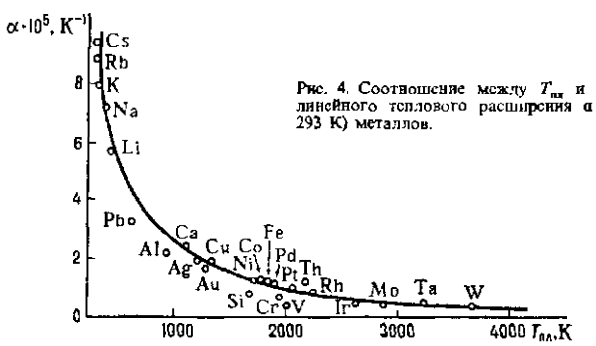


Рис. 4. Соотношение между $T_{пл}$ и коэф. линейного теплового расширения α (при 293 К) металлов.

Орг. в-ва плавятся при 80–550 К. Энтальпия П. гомологов увеличивается с ростом мол. массы до предела, специфичного для каждого гомологич. ряда. В-ва, молекулы к-рых имеют сильно удлиненную форму, плавятся с переходом в жидкокристаллич. состояние. Кристаллич. полимеры плавятся в интервале т-р, к-рый определяется ММР и размерами кристаллитов полимеров.

Наряду с изменениями др. физ. св-в, при П. увеличивается также уд. объем в-в (кроме аномальных), но резко снижается сопротивление сдвигу.

П. играет важную роль в природе (таяние льда и снега на пов-сти Земли, П. минералов с образованием магмы в ее недрах и т. д.), в науке и технике для литья, пайки, получения чистых в-в (зонная плавка, П. с фракционной кристаллизацией и др.).

Лит.: Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей. Собр. избр. трудов, т. 3, М.–Л., 1959; Термические константы веществ. Справочник, под ред. В. П. Глушко, в. 1–10, М., 1965–82; Уббелоде А., Плавление и кристаллическая структура, пер. с англ., М., 1969; Физический энциклопедический словарь, М., 1984, с. 535–36.

И. В. Мелихов.

ПЛА́ЗМА (от греч. plásma, букв. – вылепленное, оформленное), частично или полностью ионизованный газ, образуемый в результате термич. ионизации атомов и молекул при высоких т-рах, под действием электромагн. полей большой напряженности, при облучении газа потоками заряженных частиц высокой энергии. Характерная особенность П., отличающая ее от обычного ионизованного газа, состоит в том, что линейные размеры объема, занимаемого П., много больше т. наз. дебаевского радиуса экранирования D (см. *Дебая–Хюккеля теория*). Значение D для i-го иона с концентрацией n_i и т-рой T_i определяется выражением:

$$D = \sqrt{(kT_eT_i)/[4\pi|ec_i|(n_eT_e + n_iT_i)]},$$

где n_e и T_e – концентрация и т-ра электронов соотв., e_i – заряд иона, e – элементарный электрич. заряд (заряд электрона), k – постоянная Больцмана. Из этого выражения следует, что в П., как правило, т-ры электронов и ионов различаются.

В низкотемпературной П. средняя энергия электронов или ионов значительно меньше эффективной энергии ионизации частиц газа; высокотемпературной считается П., характеризуемая обратным соотношением указанных энергий (учитывается вклад в ионизацию разл. частиц). Обычно низкотемпературная П. имеет т-ру частиц меньше 10^5 К, высокотемпературная – порядка 10^6–10^8 К. Отношение концентрации заряженных частиц к суммарной концентрации всех частиц наз. степенью ионизации П.

П., получаемая в лаб. условиях, является в термодинамич. смысле *открытой системой* и всегда термодинамически неравновесна. Процессы переноса энергии и массы приводят к нарушению локального термодинамич. равновесия и стационарности (см. *Химическая термодинамика*), закон Планка для поля излучения, как правило, не выполняется. П. наз. термической, если ее состояние описывается в рамках модели локального термич. равновесия, а именно: все частицы распределены по скоростям в соответствии с законом Максвелла; т-ры всех компонент одинаковы; состав П. определяется законом действующих масс, в частности ионный состав обусловлен равновесием между ионизацией и рекомбинацией (ф-ла Эггерта–Саха по сути является выражением для константы равновесия этих процессов); заселенности энергетич. уровней всех частиц подчиняются распределению Больцмана. Термическая П. характеризуется обычно высокой степенью ионизации и м. б. реализована в газах с относительно малой эффективной энергией ионизации при достаточно высокой оптич. плотности (т. е. излучение П. почти целиком поглощается ее собств. частицами). Обычно П. описывается моделью частичного локального термич. равновесия, к-рая включает все вышеперечисл. положения, но требует подчинения закону Больцмана заселенностей лишь возбужденных уровней частиц П., исключая их основные состояния. Такую П. наз. квазиравновесной; пример квазиравновесной П. – столб электрич. дуги при атм. давлении.

Несоблюдение хотя бы одного из условий локального термич. равновесия приводит к возникновению неравновесной П. Очевидно, существует бесконечное множество неравновесных состояний П. Примером сильно неравновесной П. является П. тлеющего разряда в газах при давлениях 10^1–10^3 Па, в к-рой средняя энергия электронов составляет 3–6 эВ, а т-ра тяжелых частиц не превышает обычно 1000 К. Существование и стационарность такого неравновесного состояния П. обусловлены затрудненностью обмена энергией между электронами и тяжелыми частицами. В П. мол. газов, помимо этого, может иметь место неэффективный

обмен энергией между разл. внутр. степенями свободы: электронной, колебательной, вращательной. В пределах каждой из степеней свободы обмен энергией происходит относительно легко, что приводит к установлению квазиравновесных распределений частиц по соответствующим энергетич. состояниям. В этом случае говорят об электронной, колебат., вращат. т-рах частиц П.

Осн. особенности П., отличающие ее от нейтрального газа и позволяющие рассматривать П. как особое, четвертое состояние материи (четвертое агрегатное состояние в-ва), состоят в следующем.

1) Коллективное взаимод., т. е. одновременное взаимод. друг с другом большого числа частиц (в обычных газах при нормальных условиях взаимод. между частицами, как правило, парное), обусловлено тем, что кулоновские силы притяжения и отталкивания убывают с расстоянием гораздо медленнее, чем силы взаимод. нейтральных частиц, т. е. взаимод. в П. являются «дальнодействующими».

2) Сильное влияние электрич. и магн. полей на св-ва П., к-рое приводит к появлению в П. пространств. зарядов и токов и обусловливает целый ряд специфич. св-в П.

Одно из важнейших св-в П.–ее квазинейтральность, т. е. почти полная взаимная компенсация зарядов на расстояниях, значительно больших дебаевского радиуса экранирования. Электрич. поле отдельной заряженной частицы в П. экранируется полями частиц с зарядом противоположного знака, т. е. практически снижается до нуля на расстояниях порядка дебаевского радиуса от частицы. Любое нарушение квазинейтральности в объеме, занимаемом П., приводит к появлению сильных электрич. полей пространств. зарядов, восстанавливающих квазинейтральность П.

В состоянии П. находится подавляющая часть в-ва Вселенной–звезды, звездные атмосферы, галактич. туманности и межзвездная среда. Около Земли П. существует в космосе в виде «солнечного встра», заполняет магнитосферу Земли (образуя радиац. пояса Земли) и ионосферу. Процессами в околоземной П. обусловлены магн. бури и полярные сияния. Отражение радиоволн от ионосферной П. обеспечивает возможность дальней радиосвязи на Земле.

В лаб. условиях и при пром. применениях П. получают посредством электрич. разряда в газах, в процессах горения и взрыва. П. используют в плазменных ускорителях, магнитогидродинамич. генераторах, в лаб. установках для изучения проблем управляемого термоядерного синтеза.

Для проведения хим. процессов используют низкотемпературную П. с т-рой тяжелых частиц от $-195\,^{\circ}C$ до неск. десятков тысяч градусов при давлениях 10^{-5}–10^{5} МПа и средней энергии электронов до 5–7 эВ (см. *Плазмохимия, Плазмохимическая технология*). Такая П. является источником заряженных частиц с концентрацией от 10^{10} до 10^{17} $см^{-3}$, тяжелых частиц, возбужденных по внутр. степеням свободы (содержание в П. от долей до десятков процентов), высокоэнтальпийного (до 10^{3} кДж/моль) газового потока (скорости плазменных струй достигают неск. км/с), мощного светового излучения с регулируемыми спектральными характеристиками.

Мн. характерными для П. св-вами обладают совокупности электронов и дырок в полупроводниках и электронов проводимости в металлах, к-рые поэтому называют П. твердых тел.

Термин «П.» введен в 1923 И. Ленгмюром и Л. Тонксом.

Лит. см. при статьях *Плазмохимия, Плазмохимическая технология.*

А. А. Овсянников.

ПЛАЗМАЛОГЕ́НЫ (альдегидогенные липиды), *фосфолипиды* общей ф-лы *цис*-$RCH{=}CHOCH_2CH(OR')CH_2{-}{-}OP(O)(OH)OX$, где R–обычно алкил или алкенил, содержащий 14 или 16 атомов С; R′–ацил насыщенной или ненасыщенной к-ты с 16–24 атомами С в цепи; X = H (фосфатидалевая к-та), $X_4 = CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (фосфатидилхолин), $X = CH_2CH_2NH_3$ (фосфатидальэтаноламин), $X = CH_2CH(COOH)NH_3$ (фосфатидальсерин) и др.

П. широко распространены в природе; встречаются во всех клетках животных (иногда до 22% по массе от общего содержания фосфолипидов) и в отдельных видах растений. В больших кол-вах П. содержатся в спинном и головном мозге, сердечной мышце и плазме крови. Могут накапливаться в тканях при нек-рых патологич. состояниях, напр. при ишемии сердечной мышцы.

В условиях кислотного катализа П. гидролизуются с образованием RCH_2CHO. При щелочном гидролизе П. образуются жирные к-ты и соответствующие лизоплазмалогены (в общей ф-ле R′ = H). П. расщепляются *фосфолипазами* A_2, C и D, как правило, с меньшей скоростью, чем диацилфосфолипиды (в сердечной мышце идентифицирована специфич. фосфолипаза A_2, гидролизующая П. с большей скоростью, чем диацилфосфолипиды). Алкенильно-эфирная связь П. расщепляется плазмалогеназами с образованием RCH_2CHO и лизоплазмалогена (OH при C-1 остатка глицерина).

Биол. роль П. полностью не установлена. Обнаружено, что генетич. дефект в синтезе П. приводит к церебральным нарушениям (синдром Целлвегера). П. участвуют в клеточном обмене полиненасыщ. жирных к-т, в первую очередь арахидоновой, выполняя ф-ции промежут. депо, через к-рые к-ты транспортируются к мембранным диацилфосфолипидам. Поведение П. в модельных мембранах сходно с поведением диацилфосфолипидов, хотя и обнаружены нек-рые различия в структурной организации, формировании фаз, динамич. поведении.

Осн. путь биосинтеза П.–дегидрирование алкилацилфосфолипидов. Фракции, обогащенные П. (70–80%), получают из тканей с высоким содержанием таких липидов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Др. путь включает щелочной гидролиз смеси диацил-, алкиланилфосфолипидов и П., выделяемой из прир. источников, послед. выделение лизоплазмалогенов (R′ = OH) и их ацилирование имидазолидами карбоновых к-т. Разделение П. разл. состава достигается ВЭЖХ высокого давления.

Хим. синтез П. основан на получении 1-O-(1-алкенил)-*sn*-глицеринов, их превращении в 1-O-(1-алкенил)-2-ацил-*sn*-глицерины с послед. введением фосфорсодержащей компоненты молекулы.

Лит.: Химия липидов, М., 1983; Horrocks L. A., Sharma M., «New Compr. Biochem.», 1982, v. 4, p. 51–93.

Г. А. Серебренникова.

ПЛАЗМИ́ДА, внехромосомный самовоспроизводящийся генетич. элемент (фактор наследственности) бактерий и нек-рых др. организмов. Представляет собой кольцевую двухцепочечную молекулу ДНК, закрученную в суперспираль (см. *Нуклеиновые кислоты*). Размеры П. необычайно широко варьируют–от 2 тыс. до неск. сотен тысяч пар оснований; нек-рые из них содержат 1–3 гена, другие достигают 10–20% размера бактериальной хромосомы.

Нек-рые П., наз. эписомами, обладают способностью существовать в двух состояниях–автономном и интегрированном. В автономном состоянии эписома не является частью бактериальной хромосомы и реплицируется (самовоспроизводится) независимо, хотя и синхронно с ней. В интегрир. состоянии она реплицируется в составе хромосомы. Способность обратимо включаться в состав хромосомы часто сопряжена с наличием в эписомах *мигрирующих генетических элементов*.

Большинство П. может передаваться от одной бактерии к другой при конъюгации клеток (трансмиссибельные П.). Такие П. способны провоцировать конъюгацию между бактериями и тем самым обеспечивают собственную миграцию от клетки к клетке и распространение среди бактерий. Нетрансмиссибельные П. передаются благодаря конъюгативным плазмидам-помощникам. Во мн. случаях для переноса П. между клетками необязательна конъюгация последних. Так, мелкие П. могут передаваться в виде коинтегратов с бактериофагами (вирусами микробов).

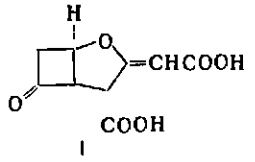
Число копий П. в клетке зависит от их генетич. особенностей. П., находящиеся под «ослабленным контролем»,

могут реплицироваться до тех пор, пока каждая клетка не будет содержать в среднем от 10 до 200 копий П, находящиеся под «строгим контролем», реплицируются примерно с той же скоростью, что и хромосома, и содержатся в клетке в виде одной или неск копий В обоих случаях благодаря контролируемой репликации число П в клетке поддерживается постоянным в ряду поколений

Помимо ряда общих ф-ций, свойственных очень многим П (таких, как автономная репликация или ф ция персноса), существует множество спец ф-ций, детерминируемых той или иной П У бактерий наиб изучены три главные группы плазмид F-П (факторы фертильности) ответственны за половой процесс, R-П (факторы резистентности) обеспечивают устойчивость бактериальных клеток к действию антибиотиков (напр, к стрептомицину и тетрациклину) и сульфаниламидным препаратам, в Col-П (колициногенных факторах) локализованы гены синтеза колицинов (бактериоцинов) – токсичных белков, к-рые не действуют на производящую их клетку, но убивают др бактерии

Обусловленная П устойчивость бактерий к антибиотикам основана на разных механизмах, но чаще всего – на инактивации последних ферментами (напр, β-лактамазы), кодируемых П, или на избират изменении проницаемости клеточной оболочки

Среди П, обеспечивающих устойчивость бактерий к антибиотикам, осн массу составляют т наз факторы множеств резистентности, несущие сразу неск соответствующих детерминант С помощью трансмиссибельных П детерминанты резистентности легко могут распространяться между видами, способными к конъюгации На такие П гены резистентности могут передаваться с помощью транспозонов Кроме детерминант лек резистентности из числа функцион элементов П хорошо изучены гены нек-рых бактериальных токсинов, напр энтеротоксинов, вырабатываемых возбудителями кишечных инфекций, носителями т наз Tox-П (факторов патогенности энтеробактерий) Показана способность Tox-П передаваться между бактериями в организме животных и человека На этих П могут находиться также детерминанты резистентности к антибиотикам В этой связи активно развивается новое направление в практич бактериологии – поиск и создание в-в, избирательно подавляющих репликацию плазмид или экспрессию их генов Пример таких в-в – клавулановая к-та (ф-ла I) и ее производные – ингибиторы β-лактамазы



I

П не являются неотъемлемой составной частью бактериальной клетки, однако их наличие расширяет ее генетич возможности П позволяют бактериям получать энергию необычными способами, напр окислением водорода или метана П играют важную роль в эволюции бактерий, особенно в их быстрой адаптации к меняющимся факторам среды

П с ослабленным контролем репликации широко применяется в качестве векторных молекул в *генетической инженерии* для решения биотехнол задач

Лит Мейнелл Г Бактериальные плазмиды пер с англ М 1976 Страйер Л Биохимия пер с англ т 3 М 1985 с 201–206 Плазмиды Методы под ред К Харди пер с англ М 1990 *П Л Иванов*

ПЛАЗМИН, фермент класса гидролаз, катализирующий расщепление фибрина, в результате чего происходит разрушение тромбов П – гликопротеин (мол м ок 92 тыс), состоящий из двух полипептидных цепей, соединенных связью S—S тяжелой (мол м ок 68 тыс) и легкой (мол м ок 25 тыс), к рая содержит активный центр фермента, образованный остатками Ser-740, His-602 и Asp-734 (букв обозначения см в ст *Аминокислоты*) В фибрине П гидролизует пептидные связи, образованные остатками лизина и аргинина Субстратами П являются также фибриноген, факторы свертывания крови V, VIII и XII, гликопротеины мембран тромбоцитов, компоненты C1, C3 и C5 системы *комплемента* и др

В плазме крови П находится в виде предшественника (профермента) плазминогена, к-рый существует в двух формах, различающихся содержанием углеводного компонента Одна форма содержит гликозилир остатки Asn-288 и Thr-345, другая – только гликозилированный Thr-345 Разл содержание сиаловых к-т в углеводных компонентах обусловливает множественность изофракций профермента

Плазминоген синтезируется в клетках печени Белковая часть молекулы представляет собой одну полипептидную цепь, состоящую у человека из 790 аминокислотных остатков (полностью расшифрованы первичная структура П и его гена) Третичная структура плазминогена представлена семью доменами пять из них – гомологичные кренделеобразные структуры, мол м каждого ок 10 тыс Подобные структуры обнаружены у протромбина, тканевого активатора плазминогена, урокиназы и фактора XII свертывания крови Два домена сформированы участком полипептидной цепи, соответствующим легкой цепи плазмина В пяти кренделеобразных доменах расположены участки связывания субстрата с лизином и аргинином, представляющие собой полости, в формировании к-рых участвуют остатки аминокислот, преим ароматич, природы Эти участки определяют сродство плазминогена и плазмина к фибрину, на пов-сти к-рого происходит превращ плазминогена в П Оно сопровождается расщеплением одной пептидной связи между аргинином и валином в положениях 560 и 561 соответственно При этом образуется двухцепочечная структура П Тяжелая цепь П. содержит все пять кренделеобразных доменов плазминогена

Нативный П с остатком глутаминовой к-ты на N-конце (Glu-П) способен автокаталитически в результате гидролиза пептидной связи между двумя аминокислотными остатками лизина в положениях 76–77 и отщепления N-концевого пептида с мол м. 9 тыс превращ. в Lys-П, обладающий более высоким сродством к фибрину Обе формы П способны расщеплять эту связь в проферменте с образованием Lys-плазминогена Последний превращ в Lys-П в результате действия ферментов – тканевого активатора, плазминогена, урокиназы, комплекса плазминогена со стрептокиназой и др Активация плазминогена ускоряется в 1000 раз в присут фибрина, на пов-сти к-рого происходит концентрирование профермента и его активаторов Связывание с фибрином защищает П от инактивации ингибитором α_2-антиплазмином плазмы крови, т к во взаимод с ним участвуют те же фрагменты структуры фермента, к-рые участвуют при связывании с фибрином

Лит Новохатний В В, Мацука Ю В «Биохимия животных и человека», 1989, № 13, с 36–45, Castellino F J, «Chem Rev», 1981, v 81, N 5, p 431–46 *И П Баскова*

ПЛАЗМОХИМИ́ЧЕСКАЯ ТЕХНОЛО́ГИЯ, основана на использовании низкотемпературной *плазмы*, по крайней мере на одной из стадий технол процесса В П т различают два принципиально разл направления, в соответствии с тем, что плазма при данном давлении м б квазиравновесной, т е характеризуется максвелл-больцмановским распределением частиц по энергиям и единой для всех частиц т-рой, и неравновесной, описываемой неск т-рами для частиц разной массы или для разных типов их движения Квазиравновесные плазмохим процессы реализуют при т-рах 3000–10 000 К и давлениях порядка атмосферного (или выше) В этих условиях резко возрастает скорость хим превращений по сравнению с традиц технологиями, высокая уд энергия плазмы позволяет перерабатывать широкодоступное малоценное или неустойчивое по составу сырье, невыгодное при традиц технологиях Высокие скорости плазмохим процессов (их времена от 0,1 до 10 мс) позволяют существенно миниатюризировать оборудование Как правило, такие процессы легко управляются и оптимизируются

Использование неравновесных плазмохим. процессов основано гл. обр. на инициировании хим. взаимод. электронами высоких энергий при сравнительно низких (до 30 кПа) давлениях. Это позволяет осуществлять газофазные синтезы с более высоким выходом, меньшими уд. затратами энергии, сокращать число стадий процесса по сравнению с традиц. технологиями, применять плазму для эффективной обработки и модифицирования пов-стей материалов и изделий, получения и нанесения тонких пленок орг. и неорг. в-в.

Плазмотрон – газоразрядное устройство для получения плазмы. В крупнотоннажных произ-вах используют в осн. электродуговые генераторы плазмы пост. или перем. тока пром. частоты (см. рис.). Их мощность достигает 10 МВт, тепловой кпд (отношение кол-ва энергии, уносимой в единицу времени газом из плазмотрона, к мощности электрич. дуги) составляет 85% при ресурсе работы порядка 250 ч. В пром. условиях в качестве плазмообразующих газов применяют воздух, азот, водород, углекислый газ; в лаб. условиях также аргон, др. инертные газы.

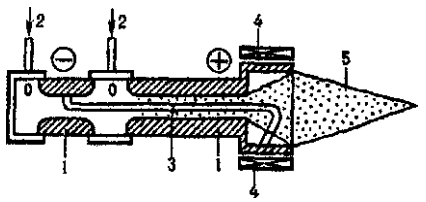


Схема электродугового плазмотрона постоянного тока с фиксир. длиной дуги, стабилизированной вихревым потоком плазмообразующего газа: 1 – электроды; 2 – вход плазмообразующего газа; 3 – столб дуги; 4 – катушки электромагнитов; 5 – поток плазмы.

Генерируемые в электродуговых плазмотронах потоки плазмы турбулентны и характеризуются неоднородными распределениями осредненных значений т-ры и скорости. Радиальные градиенты т-ры могут достигать $5 \cdot 10^4$ К/мм, осевые – ок. $1 \cdot 10^3$ К/мм при осевых осредненных т-рах до $1{,}5 \cdot 10^4$ К и скорости потока до $1 \cdot 10^3$ м/с. В тех произ-вах, где недопустимо наличие в плазме материалов эрозии электродов, используют безэлектродные плазмотроны (высокочастотные индукционные и емкостные, СВЧ). При относительно высоком ресурсе работы (до 2000 ч) их мощности достигают 1 МВт (индукц. плазмотроны) и 0,1 МВт (СВЧ плазмотроны), кпд – до 0,6. Радиальные градиенты т-ры в генерируемых этими плазмотронами потоках плазмы достигают 10^2 К/мм, макс. т-ры – от 7 до $11 \cdot 10^3$ К для разл. плазмообразующих газов при скоростях течения до 100 м/с.

Квазиравновесные плазмохимические процессы проводят, как правило, в ограниченных потоках плазмы (реже в своб. струях плазмы). Потоки плазмы и сырья вводят в реактор, как правило, раздельно и производят их смешение обычно в условиях интенсивной турбулентности. При т-рах 3000–5000 К скорости плазмохим. р-ций возрастают в такой степени, что их характерные времена τ_x становятся меньше характерных времен $\tau_д$ тепло- и массопереноса. Вследствие этого кинетика плазмохим. процесса на стадии турбулентного смешения практически полностью определяется кинетикой турбулентного смешения сырья с плазмой. Доля превратившегося во время смешения сырья зависит от энергии активации проводимой р-ции, возрастает с повышением т-ры плазмы и при достаточно высоких т-рах может достигать единицы. Т. обр., стадия турбулентного смешения может оказать определяющее влияние на осн. показатели плазмохим. процесса – степень и селективность превращения. Совр. теория турбулентного смешения не позволяет пока предсказать характер и степень этого влияния, поэтому возрастает роль эмпирич. и полуэмпирич. подходов. Так, для нахождения времени смешения реагента с плазмой на мол. уровне используют методы «быстрой хим. р-ции» и «быстрого физ. процесса», характерные времена к-рых много меньше характерного времени смешения (т. е. число Дамкёлера $D = \tau_д/\tau_x \gg 1$). «Трассируя» с помощью быстрых процессов турбулентный смеситель, получают эмпирич. характеристику последнего – зависимость от времени степени смешения газа с плазмой; затем эту зависимость используют для оценки степени превращения исходного сырья за время полного смешения его с плазмой, т. е. к моменту поступления реагирующего потока на вход реактора.

Собственно плазмохим. реактор, в к-рый после смесителя поступает гомог. смесь плазмы и реагента, принадлежит, как правило, к классу аппаратов вытеснения, хотя по своим характеристикам плазмохим. реакторы могут существенно отличаться от идеального реактора вытеснения. Осн. причина такого отклонения — резкое различие т-р реагирующего потока и внутр. стенок реактора; др. причинами м. б. интенсивная осевая диффузия, значит. радиальный градиент осевой скорости потока, возникновение зон рециркуляции и колебаний статич. давления в канале реактора. Для улучшения режима работы плазмохим. реактора стремятся поддерживать т-ру внутр. пов-стей реактора близкой к т-ре проведения процесса и применять принудит. турбулизацию потока плазмы на выходе из плазмотрона. В настоящее время возможно лишь приближенное моделирование плазмохим. реакторов. При *масштабном переходе* от модельного к натурному плазмохим. реактору пром. производительности обычно отказываются от газодинамич. и теплового подобия и сохраняют термодинамич. подобие системы плазма–реагент, условия кинетич. подобия р-ций и геом. подобия самих реакторов.

Закалку продуктов производят в трубчатых теплообменниках (скорость снижения т-ры до 10^6 К/с), посредством затапливания потока реагирующей смеси струями холодных газов или жидкостей (скорость закалки 10^7–10^8 К/с), а также в кипящем слое, в охлаждаемых соплах Лаваля (скорость закалки до 10^8 К/с). Выбор скорости закалки и ее зависимости от времени может играть существ. роль в П. т. Так, при плазмохим. фиксации атм. азота воздух нагревают в электродуговом плазмотроне до т-ры 2000–5000 К и затем быстро охлаждают, причем снижение скорости охлаждения на начальных стадиях закалки с 10^8 до 10^7 К/с приводит к уменьшению концентрации оксида азота на 30%. При получении ультрадисперсных порошков скорость закалки влияет как на дисперсность целевого продукта, так и на его физ.-хим. св-ва.

П. т. процессов с участием конденсир. фазы существенно сложнее по сравнению с газофазными процессами. При использовании порошков или капельно-жидких реагентов смеситель должен обеспечивать равномерное распределение их в потоке плазмы. Глубина превращения частиц определяется не только пространств. распределениями т-ры и состава плазмы и физ. св-вами обрабатываемого материала, но и распределениями частиц по скоростям и размерам, формой частиц и др. Характерные времена физ.-хим. превращений в конденсир. фазе намного превышают времена газофазных процессов, поэтому лимитирующими стадиями суммарного процесса являются фазовые переходы (плавление, испарение, возгонка). Для обеспечения необходимого времени контакта твердых частиц с плазмой применяют разл. реакторы: с кипящим слоем, с интенсивной рециркуляцией, электродуговые с малыми линейными скоростями плазмы.

В опытно-пром. масштабах реализованы плазмохим. процессы получения ацетилена и техн. водорода из прир. газа, этилена и ацетилена из бензина и др. жидких углеводородов, а также из сырой нефти и угля; произ-во синтез-газа, состоящего из ацетилена и этилена, для получения винилхлорида; фиксация атм. азота в произ-ве слабой азотной к-ты; получение техн. углерода, пигментного TiO_2, ультрадисперсных порошков Al, Ti, Si, W, их оксидов, нитридов, боридов, карбидов и др. (многие из ультрадисперсных материалов невозможно получить в рамках традиц. технологий). Осуществлена переработка отходов хлор- и фторорг., целлюлозно-бумажных, нефтехим., полимерных и др. произ-в.

Неравновесные плазмохимические процессы осуществляют в плазме электрич. разряда пост. тока, высокочастотных и СВЧ газоразрядных устройств при пониж. давлении (менее 30 кПа). Хотя возможность проведения газофазных синтезов в неравновесной плазме показана вполне убедительно (напр., получение озона, фторидов металлов, оксидов азота и др.), П. т. используют в осн. для осуществления гетерофазных процессов: получения и травления тонких пленок из орг. и неорг. материалов, обработки и модификации пов-сти изделий с целью придания им требуемых эксплуатац. св-в (антикоррозионных, термостойких, износостойких, антифрикционных и т. п.).

Неравновесные плазмохим. процессы проводят в реакторах периодич. действия, близких по своим характеристикам к реакторам идеального смешения, обычно в условиях небольшого потока газа. В плазму помещают подложки, на к-рые необходимо нанести (или с к-рых необходимо стравить) пленку (напр., полимерную), или изделия, пов-сть к-рых подлежит обработке. Воздействие активных частиц плазмы (ионов, электронов, своб. радикалов), оптич. излучения плазмы и др. эффекты приводят к изменению хим. состава и структуры поверхностного слоя и позволяют получать материалы и изделия с улучшенными, часто уникальными (по сравнению с традиц. технологиями), св-вами пов-сти. Так, плазмохим. модификацию пов-сти изделий из металлов и сплавов проводят в условиях тлеющего разряда при давлениях $10–10^3$ Па в газовых смесях задаваемого состава при т-ре изделий не выше 10^3 К. Время обработки составляет от неск. минут до неск. часов в зависимости от вида обрабатываемого материала, необходимой глубины модифицир. слоя и т. п. Хорошо разработаны процессы азотирования, борирования, силицирования, титанирования и т. п., модификация пов-сти полимерных разделит. мембран, резиновых изделий и др.

Лит.: Использование плазмы в химических процессах, пер. с англ., М., 1970; Плазмохимические реакции и процессы, М., 1977; Компаниец В. З., Овсянников А. А., Полак Л. С., Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы, М., 1979; Плазмохимия-87, ч. 1–2, М., 1987. *А. А. Овсянников.*

ПЛАЗМОХИ́МИЯ, изучает кинетику и механизм хим. превращений и физ.-хим. процессов в низкотемпературной *плазме.* Низкотемпературной принято считать плазму с т-рой $10^3–10^5$ К и степенью ионизации $10^{-6}–10^{-1}$, получаемую в электродуговых, высокочастотных и СВЧ газовых разрядах, в ударных трубах, установках адиабатич. сжатия (см. *Адиабатического сжатия метод*) и др. способами. В П. особенно важно разделение низкотемпературной плазмы на квазиравновесную, к-рая существует при давлениях порядка атмосферного и выше и характеризуется общей для всех частиц т-рой, и неравновесную, к-рая м. б. получена при давлениях менее 30 кПа и в к-рой т-ра своб. электронов значительно превышает т-ру тяжелых частиц (молекул, ионов). Это разделение связано с тем, что кинетич. закономерности квазиравновесных плазмохим. процессов определяются только высокой т-рой взаимодействующих частиц, тогда как специфика неравновесных плазмохим. процессов обусловлена гл. обр. большим вкладом хим. р-ций, инициируемых «горячими» электронами.

Квазиравновесные плазмохимические процессы. В практически интересной области т-р $(3–5)\cdot10^3$ К хим. р-ции протекают со столь высокими скоростями, что их характерные времена t_x становятся одного порядка с характерными временами $t_д$ процессов тепло- и массопереноса, т. е. критерий Дамкёлера $D = t_д/t_x \geq 1$ (см. *Макрокинетика*). В результате процессы могут переходить из кинетич. области протекания в диффузионную. Механизмы р-ций также могут претерпевать значит. изменения; в частности, могут играть существ. роль р-ции с участием частиц, возбужденных по внутр. степеням свободы. Плазму в этом случае рассматривают либо как эффективный энергоноситель, либо как источник химически активных частиц (атомов, радикалов, возбужденных частиц), но чаще всего — в том и другом качествах одновременно. Анализ кинетики плазмохим. процессов проводят с учетом газодинамич. особенностей течения реагирующей смеси в реакторе, тепло- и массообмена, как правило, в условиях интенсивной турбулентности и при наличии возвратных течений в канале реактора (см. *Плазмохимическая технология*). В тех случаях, когда целевой продукт процесса находится в области равновесного протекания р-ции, при исследовании процесса может оказаться достаточным применение термодинамич. анализа. Классич. пример подобного процесса – фиксация атм. азота в электродуговых плазмотронах.

Неравновесные плазмохимические процессы. Энергия электрич. поля газового разряда передается электронам, к-рые отдают ее др. частицам плазмы при столкновениях. При упругих столкновениях вследствие относительно малой массы электронов эффективность передачи энергии тяжелым частицам невелика; кроме того, при пониж. давлениях среднее число столкновений частиц в единицу времени вообще относительно мало. Это приводит к тому, что средняя энергия электронов существенно превышает среднюю энергию тяжелых частиц. Так, в плазме тлеющего разряда в газах при давлениях $10—10^3$ Па средняя энергия электронов составляет обычно 3–10 эВ, тогда как поступат. энергия тяжелых частиц и вращат. энергия молекул не превышают 0,1 эВ; в то же время колебат. энергия молекул может приближаться к средней энергии электронов.

При указанных энергиях электронов возрастает число их неупругих столкновений с тяжелыми частицами, приводящих к хим. р-циям (в т. ч. к ионизации) и возбуждению частиц по внутр. степеням свободы, гл. обр. электронным. В свою очередь, ионы и возбужденные частицы (особенно в метастабильных электронных состояниях) могут оказывать определяющее влияние на механизм и кинетику плазмохим. р-ций. Скорости р-ций с участием возбужденных частиц, ионов и радикалов превышают, как правило, скорости образования этих частиц, поэтому суммарная скорость хим. превращения лимитируется именно стадией образования. В лаб. установках низкотемпературная плазма ограничена твердыми стенками сосуда, в к-ром она генерируется, и при пониж. давлениях характерные времена диффузии частиц к стенкам сосуда сближаются с характерными временами хим. р-ций. В результате роль гетерог. физ.-хим. процессов возрастает в такой мере, что их необходимо учитывать при анализе механизмов и кинетики плазмохим. р-ций.

Среди р-ций, протекающих в неравновесной плазме, наиб. распространены диссоциативная ионизация молекул, диссоциация через электронно-возбужденные состояния, диссоциативное прилипание электронов к молекулам, ступенчатая диссоциация электронным ударом, диссоциативная рекомбинация при столкновениях мол. ионов с электронами и тяжелых частиц между собой (см. *Ионы в газах*). Часто наиб. интерес представляют именно гетерог. процессы, напр. образование (или травление) пленок разл. природы на внутр. пов-сти реактора или на помещенных в плазму подложках. И без того нелегкая задача анализа кинетики и механизмов хим. р-ций осложняется тем, что, как правило, энергетич. распределение электронов существенно отличается от максвелловского (особенно в высокоэнергетич. области, наиб. важной с точки зрения П.), а заселенность квантовых уровней частиц во мн. случаях не описывается ф-лой Больцмана. Плазмохим. р-ции являются в осн. многоканальными процессами; число реализующихся каналов и их детальные механизмы могут претерпевать существ. изменения при изменении параметров плазмы (уд. энергии, степени ионизации, давления, состава). При проведении хим. р-ций в условиях неравновесной плазмы собственно реактор и генератор плазмы в большинстве практически интересных случаев совмещены. Это требует учета влияния электромагн. полей на св-ва плазмы и, следовательно, на кинетику и механизмы плазмохим. р-ций. Протекание р-ций в условиях неравновесной плазмы описывается *неравновесной химической кинетикой.*

Характерный пример плазмохим. процесса в неравновесной плазме – образование твердой пленки полимера на стенках плазмохим. реактора и помещаемых в него подложках в

плазме тлеющего разряда в смесях углеводородов с инертными газами. Осн. канал диссоциации молекул исходного углеводорода – их возбуждение в неустабильные и предиссоциирующие электронные состояния посредством прямого электронного удара. В области давлений от 10 до 10^3 Па, при уд. мощностях плазмы от 5 до 20 Вт/см^3, относит. концентрации углеводородов в инертных газах от 0,1 до 10% по объему и временах пребывания в плазме от 5 мс до 100 с диссоциацией через колебат. возбуждение можно пренебречь, а вклад диссоциации в *ионно-молекулярных реакциях* становится существенным лишь вблизи ниж. границ указанных областей изменения давления и концентрации углеводородов. При уменьшении давления распределение электронов по энергиям – осн. кинетич. параметр неравновесной плазмы – обогащается в области больших энергий, в результате чего увеличивается константа скорости диссоциации молекул углеводородов, слабо зависящая от природы исходного углеводорода (в ряду CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12} и т. д.). Предложенные механизмы образования и роста полимерной пленки весьма сложны. Согласно одной из гипотез, все продукты диссоциации исходного углеводорода в газовой фазе переходят в пленку; в рамках др. гипотезы адсорбированные на пов-сти твердой подложки или уже образовавшейся пленки молекулы «пришиваются» к последней потоками ионов и электронов. Результаты измерений скорости роста пленки попадают в область между результатами расчетов, соответствующих указанным гипотезам.

Лит.: Теоретическая и прикладная плазмохимия, М., 1975; Словецкий Д. И., Механизмы химических реакций в неравновесной плазме, М., 1980; *Синтез соединений в плазме, содержащей углеводороды, М., 1985;* Механизмы плазмохимических реакций углеводородов и углеродсодержащих молекул, ч. 1–2, М., 1987; Полак Л. С., [и др.], Химия плазмы, Новосиб., 1991.

А. А. Овсянников.

ПЛА́МЕННАЯ ФОТОМЕТРИ́Я, см. *Фотометрия пламени эмиссионная.*

ПЛАНА́РНАЯ ТЕХНОЛО́ГИЯ (от англ. planar – плоский), совокупность способов изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем путем формирования их структур только с одной стороны пластины (подложки), вырезанной из монокристалла. П. т. – осиова микроэлектроники, методы П. т. используют также для изготовления др. твердотельных приборов и устройств (напр., лазеры).

П. т. основывается на создании в приповерхностном слое подложки областей с разл. типами проводимости или с разными концентрациями примеси одного вида, в совокупности образующих структуру полупроводникового прибора или интегральной схемы. Преимуществ. распространение в качестве полупроводникового материала для подложек в П. т. получил монокристаллич. Si. В ряде случаев используют сапфир, на пов-сть к-рого наращивают гетероэпитаксиальный слой (см. *Эпитаксия*) кремния *n*- или *p*-типа проводимости толщиной ок. 1 мкм. Области структур создаются локальным введением в подложку примесей (посредством диффузии из газовой фазы или ионной имплантации), осуществляемым через маску (обычно из пленки SiO_2), формируемую при помощи *фотолитографии*. Последовательно проводя процессы окисления (создание пленки SiO_2), фотолитографии (образование маски) и введения примесей, можно получить легир. область любой требуемой конфигурации, а также внутри области с одним типом проводимости (уровнем концентрации примеси) создать др. область с др. типом проводимости. Наличие на одной стороне пластины выходов всех областей позволяет осуществить их коммутацию в соответствии с заданной схемой при помощи пленочных металлич. проводников, формируемых также с помощью методов фотолитографии.

П. т. обеспечивает возможность одноврем. изготовления в едином технол. процессе большого числа (до неск. сотен и даже тысяч) идентичных дискретных полупроводниковых приборов или интегральных схем на одной пластине. Групповая обработка обеспечивает хорошую воспроизводимость параметров приборов и высокую производительность при сравнительно низкой стоимости изделий.

Пример изготовления биполярного *n–p–n*-транзистора методами П. т. представлен на рисунке. На подложке из монокристаллич. Si окислением получают маскирующий слой SiO_2. В этом слое с помощью фотолитографии формируют окна для введения акцепторной примеси (B), в результате чего образуется базовая область транзистора (*p*-Si). Затем пластину снова окисляют и во вновь образованной пленке SiO_2 повторной фотолитографией создают окна для формирования путем введения донорной примеси (P) эмиттерной области и контакта к коллекторной области (n^+-Si). В результате цикла окисление – фотолитография вскрываются контактные окна к областям эмиттера и коллектора. На подготовленную таким образом пластину наносят (*напылением вакуумным*, пиролизом летучих металлоорг. соед. и др. способами) слой металла (чаще всего Al), из к-рого посредством фотолитографии формируют контактные площадки для присоединения металлич. выводов к соответствующим областям транзистора.

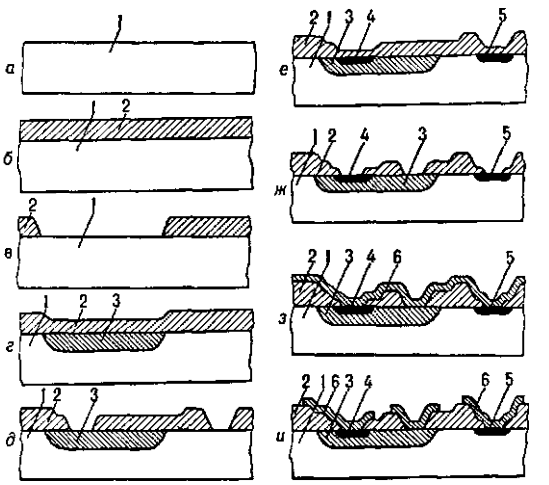


Схема изготовления планарного биполярного *n–p–n*-транзистора: *а* – исходная пластина из монокристаллич. *n*-Si (1); *б* – после первого окисления (2 – слой SiO_2); *в* – после первой фотолитографич. обработки; *г* – после создания области базы *p*-Si (3) и повторного окисления; *д* – после второй фотолитографич. обработки; *е* – после создания областей эмиттера (4) и контакта к коллектору n^+-Si (5); *ж* – после третьей фотолитографич. обработки; *з* – после металлизации Al (6); *и* – готовая транзисторная структура после четвертой фотолитографич. обработки.

Т. обр., осн. особенность П. т. – повторяемость однотипных операций; типовой набор операций (окисление, фотолитография и легирование), чередуясь, повторяется неск. раз. Каждая такая последовательность операций (блок) формирует определенную часть структуры: базовую или эмиттерную область, слой разводки и т. д. Изменяя число блоков, можно изготовлять любые приборы – от простых диодов (3 блока) до сложных интегральных схем (8–12 блоков). При этом осн. часть операций часто остается неизменной, а меняются только технол. режимы и шаблоны, используемые при фотолитографии.

Подложки (пластины) получают разрезкой монокристаллов Si (или др. материала) на пластины, к-рые затем шлифуют, подвергают *травлению* и полируют (см. *Полирование*), чтобы получить пов-сть без наруш. слоя. Обработанные пластины тщательно очищают хим. или плазменным (сухим) *способом*. Для хим. очистки применяют смеси сильных окислителей (напр., HNO_3, H_2O_2) с к-тами (напр., с H_2SO_4), а также водный р-р NH_3. После хим. очистки пластины промывают в деионизир. воде и сушат в центрифуге. Отмывка – одна из наиб. часто повторяющихся операций П. т., при этом чистота воды имеет решающее значение. Сухая очистка в кислородной плазме применяется в осн. для удаления с пов-сти пластин оставшегося после фотолитогра-

фии фоторезиста. Плазменные процессы все шире используются в П. т. для очистки, травления, а также осаждения металлов и диэлектриков.

Очищенные пластины с выращенным на них эпитаксиальным слоем Si или без него подвергают термич. обработке, включающей окисление, диффузию примесей или ионное легирование, отжиг пластины (в том случае, если примеси вводились ионным легированием), пиролитич. осаждение тонких пленок или их *химическое осаждение из газовой фазы*, геттерирование. При реализации этих процессов осуществляется формирование активных областей и др. компонентов планарных структур. Вместе с тем термич. обработка приводит к возникновению мех. напряжений в пластине, вызывает образование дефектов, перераспределение примесей в объеме пластины и в приповерхностном слое. Чтобы уменьшить отрицат. последствия, термич. обработку проводят при сравнительно невысоких т-рах (ниже 900 °С), а для ускорения процесса применяют разл. способы, напр. окисление Si проводят не в сухой, а во влажной среде при повыш. давлении. Для введения примесей все чаще вместо диффузии применяют ионное легирование (ионную имплантацию), к-рое по сравнению с диффузией обладает рядом преимуществ – универсальностью (возможность вводить практически любые в-ва в любую подложку), высокой воспроизводимостью, возможностью управлять профилем распределения примеси и изменять концентрацию вводимых примесей в широких пределах.

Пиролитически или хим. осаждением получают слои SiO_2 (напр., пиролизом SiH_4 в присут. O_2), Si_3N_4 (взаимод. SiH_4 или $SiCl_4$ с NH_3) и поликристаллич. Si (напр., пиролизом SiH_4 в восстановит. среде) – наиб. распространенного материала для формирования затворов МОП-транзисторов (металл-оксид-полупроводник), резисторов, эмиттеров биполярных транзисторов, для изоляции компонентов интегральных схем.

По мере развития П. т. все большее значение приобретает геттерирование, сущность к-рого заключается в создании вне активной области структуры т. наз. стока, или геттера, – области, где р-римость загрязняющих, быстро диффундирующих, рекомбинационно-активных примесей (Au, Cu, Fe) намного выше, чем в др. областях. В результате возникает градиент концентрации примесей, к-рый обусловливает их диффузию в сторону стока. Чаще всего сток создают на обратной стороне подложки, напр. диффузией Р с высокой концентрацией, мех. нарушением пов-сти подложки, легированием тяжелыми ионами с целью аморфизации Si, рекристаллизацией приповерхностного слоя Si под действием лазерного излучения. Геттерирование обычно проводят в конце технол. цикла или повторяют его неоднократно.

Фотолитография включает след. стадии: нанесение слоя фоторезиста на пленку SiO_2, покрывающую кремниевую пластину; экспонирование слоя фоторезиста через фотошаблон – стеклянную пластину с множеством одинаковых рисунков областей прибора; проявление слоя фоторезиста; получение оксидной маски травлением пленки SiO_2 через окна в проявленном фоторезисте; удаление фоторезиста. Используют фотолитографию контактную (фотошаблон контактирует со слоем фоторезиста) и проекционную, осуществляемую либо однократным проецированием фотошаблона с множеством структур на всю пов-сть пластины, либо пошаговым экспонированием, при к-ром на пластину с определенным сдвигом (шагом) многократно проецируют фотошаблон с изображением одной структуры. Кроме фотолитографии используют также рентгеновскую и электронную литографию.

Для создания контактов вначале на пов-сти пластины (в маскирующем слое SiO_2) формируют контактные окна, через к-рые затем напыляют металл, при этом образуются контактные площадки на периферии и соединит. дорожки между площадками и окнами; затем металл вжигают в пластины при 400–450 °С в атмосфере H_2.

По окончании формирования приборных структур пластины разделяют на отдельные кристаллы, разрезая их алмазным диском (наиб. часто) или др. способами. Кристаллы монтируют в корпус или на кристаллодержатель, после чего их контактные площадки соединяют (обычно ультразвуковой сваркой) с внеш. выводами на корпусе (кристаллодержателе) тонкими (10–30 мкм) проволочками из Al или Au.

Рассмотренные выше операции составляют основу П. т. дискретных полупроводниковых приборов. При создании интегральных схем возникают дополнит. проблемы, связанные с размещением большого числа взаимосвязанных компонентов на одном кристалле с огранич. площадью пов-сти. Для изоляции компонентов применяют два осн. способа: с помощью p–n-перехода, сформированного между компонентами, или слоя диэлектрика (SiO_2); используют комбинацию этих способов.

П. т. разработана в 1959 в США. К кон. 80-х гг. она стала осн. технол. инструментом в произ-ве полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Лит.: Мазель Е. З., Пресс Ф. П., Планарная технология кремниевых приборов, М., 1974; Малышева И. А., Технология производства микроэлектронных устройств, М., 1980; Пичугин И. Г., Таиров Ю. М., Технология полупроводниковых приборов, М., 1984; Технология СБИС, пер. с англ., кн. 1–2, М., 1986; Карбань В. И., Борзаков Ю. И., Обработка монокристаллов в микроэлектронике, М., 1988. *Ф. П. Пресс.*

ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕ́НТА (активный эксперимент) в химии, раздел мат. статистики, изучающий методы организации совокупности опытов с разл. условиями для получения наиб. достоверной информации о св-вах исследуемого объекта при наличии неконтролируемых случайных возмущений. Величины, определяющие условия данного опыта, обычно наз. факторами (напр., т-ра, концентрация), их совокупность – факторным пространством. Набор значений факторов характеризует нек-рую точку факторного пространства, а совокупность всех опытов составляет т. наз. факторный эксперимент. Расположение точек в факторном пространстве определяет план эксперимента, к-рый задает число и условия проведения опытов с регистрацией их результатов.

Начало П. э. положили труды Р. Фишера (1935). Он показал, что рациональное П. э. дает не менее существ. выигрыш в точности оценок, чем оптим. обработка результатов измерений.

П. э. используют для изучения и мат. описания процессов и явлений путем построения мат. моделей (в форме т. наз. ур-ний регрессии) – соотношений, связывающих с помощью ряда параметров значения факторов и результаты эксперимента, наз. откликами. Осн. требование, предъявляемое к планам факторного эксперимента, в отличие от пассивного эксперимента (см. *Обработка результатов эксперимента*), – минимизация числа опытов, при к-рой получают достоверные оценки вычисляемых параметров при соблюдении приемлемой точности мат. моделей в заданной области факторного пространства. В этом случае задача обработки результатов факторного эксперимента заключается в определении числ. значений указанных параметров.

Одним из способов повышения точности обработки результатов П. э. служит замена переменных, при к-рой от исходных (физических, или натуральных) значений переменных, выраженных в соответствующих единицах измерений, переходят к безразмерным значениям, определяемым ф-лой:

$$x_j = (z_j - z_j^0)/\Delta z_j \quad j = 1,2,\ldots, m, \qquad (1)$$

где m – число факторов; x_j – безразмерное значение переменной; z_j – значение физ. переменной; $z_j^0 = (z_j^{max} + z_j^{min})/2$ – среднее значение физ. переменной, $\Delta z_j = (z_j^{max} - z_j^{min})/2$ – интервал ее варьирования; z_j^{max} и z_j^{min} – макс. и миним. значения физ. переменной, к-рые м. б. заданы в опытах. При таком преобразовании значения всех x_j, или уровни факторов, изменяются в одинаковых пределах: от -1 до $+1$. Точка факторного пространства, отвечающая нулевым значениям факторов, наз. центром плана.

Область применения П. э. распространяется на процессы и явления, зависящие от т. наз. **управляемых** факторов, т. е. факторов, к-рые можно измсиять и поддерживать на заданных уровнях. Осн. направления использования П. э. в хим. технологии: 1) выделение **т. наз. значимых** факторов, существенно влияющих на изучаемый процесс; 2) получение мат. моделей объектов исследования (аппроксимационные задачи); 3) поиск оптим. условий протекания процессов, т. е. совокупности значений факторов, при к-рой заданный критерий оценки эффективности процесса имеет наилучшее значение (экстремальные задачи); 4) построение диаграмм состав–свойство; 5) изучение кинетики и механизма процессов.

Выделение значимых факторов осуществляется в ходе т. наз. **отсеивающего эксперимента**. Число опытов в нем м. б. больше, равно или меньше числа проверяемых факторов. Планы, отвечающие таким экспериментам, наз. соотв. ненасыщенными, насыщенными или сверхнасыщенными.

Ненасыщ. планы используют, если предварит. исследованию подлежат сравнительно небольшое число факторов ($m < 6-7$) и их возможные взаимодействия. Эффект взаимод. двух или неск. факторов проявляется при одновремен. их варьировании, когда влияние каждого фактора на отклик зависит от уровней, на к-рых находятся др. факторы. Ненасыщ. планы обычно включают значит. число опытов и поэтому достаточно трудоемки. В качестве таких планов часто применяют планы т. наз. **полного факторного эксперимента (ПФЭ)**, в к-ром каждый фактор изменяется одинаковое число раз q (где $q \geqslant 2$ – число выбранных уровней); при этом реализуются все возможные опыты, различающиеся значением хотя бы одного фактора. Число опытов в ПФЭ $n = q^m$: напр., для $m = 2$ и $q = 2$ число $n = 2^2 = 4$ опыта.

Условия проведения опытов м. б. представлены в графич. (рис. 1) или табличной (см. табл.) форме. В последнем случае первый столбец (i – номер опыта) и совокупность значений факторов (второй и третий столбцы) образуют т. наз. матрицу плана ПФЭ, к к-рой предъявляют след. требования: 1) сумма элементов столбца каждого фактора равна нулю: $\sum_{u=1}^{n} x_{ju} = 0$ (u – текущий номер опыта); 2) сумма квадратов элементов столбца каждого фактора равна числу опытов: $\sum_{u=1}^{n} x_{ju}^2 = n$; 3) сумма почленных произведений любых столбцов двух любых факторов равна нулю:

$$\sum_{u=1}^{n} x_{iu}x_{ju} = 0 \quad (i \neq j;\ i,j = 0,1,2,\ldots, m).$$

i	Кодированные переменные		Отклик y
	x_1	x_2	
1	−1	+1	y_1
2	−1	−1	y_2
3	+1	+1	y_3
4	+1	−1	y_4

Значения физ. переменных, соответствующие матрице, выбранной для реализации опытов, рассчитывают по ф-ле:

$$z_j = z_j^0 + \Delta z_j x_j \quad j = 1,2,\ldots, m. \qquad (2)$$

При числе опытов в ПФЭ, значительно превышающем число определяемых параметров модели, применяют т. наз. дробные реплики (или **дробный факторный эксперимент** – ДФЭ), к-рые представляют собой часть плана ПФЭ. ДФЭ может содержать половину, четверть и т. д. опытов от ПФЭ. Соотв. различают полуреплики (q^{m-1}), четвертьреплики (q^{m-2}) и т. п. В общем случае ДФЭ м. б. обозначен как q^{m-l}, где l – дробность реплики. К матрице ДФЭ предъявляют те же требования, что и к матрице ПФЭ. Планы, полученные с использованием ПФЭ или его дробных реплик, в к-рых переменные варьируются на двух уровнях, наз. линейными либо планами 1-го порядка, т. к. при их применении можно построить ур-ние модели, включающее исследуемые факторы лишь в 1-й степени.

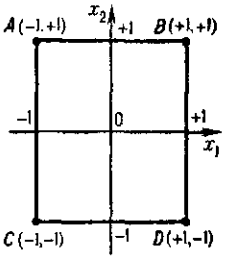


Рис. 1. Расположение точек в факторном пространстве в случае ПФЭ 2^2. Цифры около точек A, B, C, D характеризуют в кодированных переменных условиях проведения опытов.

Насыщ. планы используют, если мат. модель предполагается в виде полинома (ур-ния регрессии) 1-го порядка, общий вид к-рого м. б. представлен выражением:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{m} b_j x_j, \qquad (3)$$

где y – отклик, b_0 и b_j – параметры модели. В качестве насыщ. планов наиб. часто применяют планы ДФЭ.

Алгоритм выделения значимых факторов в этом случае включает след. этапы: 1) по ф-ле

$$b_i = \sum_{j=0}^{m} x_{ji}y_i/n \quad i = 1,2,\ldots, n \qquad (4)$$

определяют параметры мат. модели.

2) По результатам параллельных опытов вычисляют дисперсию воспроизводимости, характеризующую разброс значений отклика. Напр., при проведении r параллельных опытов в одной точке факторного пространства:

$$S_b^2 = \sum_{i=1}^{r} (y - \bar{y})^2/(r-1), \qquad (5)$$

где $\bar{y} = \sum_{i=1}^{r} y_i/r$.

3) По ф-ле

$$S_{b_j}^2 = S_b^2/n \quad j = 0,1,\ldots, m \qquad (6)$$

определяют дисперсию каждого параметра.

4) Для оценки точности найденных значений параметров, а также полученной мат. модели используют статистич. критерии соотв. Стьюдента (t-критерий) и Фишера (F-критерий). При этом количеств. мерами служат т. наз. доверительная вероятность β или уровень значимости $p = 1 - \beta$ и число степеней свободы f, т. е. число экспериментов за вычетом числа констант, рассчитываемых по результатам этих опытов. Число констант определяется видом выбранной дисперсии; напр., в случае дисперсии воспроизводимости по результатам параллельных опытов находят величину $\bar{y}$, поэтому $f_b = r - 1$. При заданных требованиях на точность результатов измерений доверительная вероятность (уровень значимости) определяет надежность полученной оценки. Значения указанных критериев табулированы и приводятся в спец. литературе.

5) Значимость каждого фактора проверяют оценкой значимости соответствующего параметра, т. к. вклады факторов в значение отклика пропорциональны значениям параметров. Для оценки их значимости рассчитывают соответствующее значение t-критерия по ф-ле:

$$t_{b_i} = |b_i|/S_{b_i} \quad j = 0,1,\ldots, m. \qquad (7)$$

Полученное значение сравнивают с табличным t^T, найденным на предыдущем этапе. При выбранной доверительной

вероятности параметр считается значимым, если $t_{b_i} > t^*$. В противном случае параметр незначим и соответствующий фактор можно исключить из построенной мат. модели.

Сверхнасыщ. планы используют, если на процесс может влиять большое число факторов и их взаимодействий. Наиб. часто с целью уменьшения их числа применяют метод случайного баланса, позволяющий вместо ПФЭ и ДФЭ применять эксперименты, в к-рых значения факторов распределены по уровням случайным образом (рандомизированы). Метод имеет высокую разрешающую способность (возможность выделять сильно влияющие факторы), но малую чувствительность (т. е. способность выделять значимые параметры модели, характеризующие факторы, к-рые имеют относительно слабое влияние). Используют также метод последоват. отсеивания: все изучаемые факторы на основе априорной информации подразделяют на группы, каждую из к-рых в дальнейшем рассматривают как отдельный комплексный фактор. В зависимости от полученной при этом информации остальные факторы снова разбивают на группы и выполняют новый цикл расчетов.

Аппроксимационные задачи. Для учета нелинейностей объекта исследований его мат. описание часто получают в виде полинома 2-го порядка, к-рый в общем виде выражается ф-лой:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{m} b_j x_j + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1\,(i\neq j)}^{m} b_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^{m} b_{jj} x_j^2. \quad (7a)$$

Напр., полином 2-го порядка для двух факторов записывается след. образом:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2.$$

Для нахождения параметров таких моделей недостаточно варьирования значений факторов на двух уровнях, поскольку нелинейность не м. б. определена двумя точками. Поэтому для указанных моделей обычно применяют т. наз. композиц. планы, включающие изменения факторов более чем на двух уровнях, что позволяет использовать их для построения моделей порядка выше первого. Общий алгоритм решения аппроксимац. задачи включает этапы.

1) Выбирают число существенных факторов, их средние значения и интервалы варьирования – эта информация м. б. получена после проведения отсеивающего эксперимента или на основании знаний и интуиции исследователя.

2) Строят матрицу плана – на начальном этапе исследования в зависимости от числа факторов выбирают, как правило, планы 1-го порядка (ПФЭ или ДФЭ).

3) Рандомизируют опыты – для уменьшения влияния систематич. ошибок опыты проводят в условиях, соответствующих строкам матрицы плана, выбираемым в случайном порядке (целесообразность такого приема подтверждена на практике).

4) Обрабатывают полученные результаты – рассчитывают параметры и составляют ур-ние регрессии, оценивают значимость параметров и проверяют адекватность (т. е. соответствие) полученной мат. модели имеющимся эксперим. данным. Для проверки адекватности модели анализируют разность между опытными значениями и значениями отклика, предсказаиными по полученной мат. модели в разных точках факторного пространства. В качестве последних м. б. взяты как точки плана (при ненасыщ. планах), так и дополнит. точки. Последние обычно выбирают в области, представляющей наиб. интерес, либо располагают таким образом, чтобы полученные результаты можно было использовать для построения более точной модели высокого порядка.

5) Принимают решение о дальнейших действиях: если на этапе 4 получено адекватное ур-ние регрессии, вывод аппроксимац. зависимости на этом заканчивают; в противном случае выясняют причину неадекватности и проводят новую серию экспериментов с использованием планов 1-го порядка (уменьшают интервалы варьирования факторов, включают в мат. модель новый фактор и т. д.) или более высоких порядков (выбор определяется целями исследователя).

В результате проверки адекватности модель может оказаться неадекватной вследствие того, что:

а) в нее включены не все факторы, существенно влияющие на процесс. В этом случае выбирают более полную модель и для определения ее параметров строят, реализуют и обрабатывают новую матрицу планирования;

б) не учтены эффекты взаимод. разных факторов. Для их учета предполагаемые взаимод. включают в модель и, если позволяет исходный план (число опытов не менее числа определяемых параметров новой модели), повторно обрабатывают результаты эксперимента. Если начальный план не дает возможности провести такую обработку ($n < m$), выполняют дополнит. опыты с расширенным планом (напр., от полуреплики переходят к ПФЭ и т. п.), причем реализуются только те опыты, к-рые не входили в исходный план;

в) принятый порядок модели ниже требуемого. Для проверки необходимо расширить используемый композиц. план, включив опыты, обеспечивающие получение модели более высокого порядка. Если модель высшего порядка будет адекватной, то это предположение подтверждается.

При проведении эксперимента исследователь может предъявлять к мат. модели разл. требования: получение определенных оценок ее параметров; обеспечение желаемых предсказательных св-в и т. п. Это приводит к необходимости выбора спец. планов, подчиненных поставленным требованиям (критериям). Среди критериев, удовлетворяющих первому требованию, наиб. общим является D-критерий, соответствующий обобщенной дисперсии всех оценок параметров мат. модели. Кроме него применяют A-критерий, отвечающий средней дисперсии оценок параметров; E-критерий, соответствующий длине макс. оси эллипсоида рассеяния оценок параметров; критерий ортогональности, обеспечивающий независимость определения параметров модели, и т. д. Среди критериев, удовлетворяющих второму требованию, особенно часто используют G-критерий, отвечающий макс. дисперсии предсказаиных значений ф-ции отклика; Q-критерий, соответствующий среднему значению дисперсий предсказанных значений; критерий ротатабельности, отвечающий дисперсии оценки предсказанных значений отклика во всех точках, равноудаленных от центра плана, и др.

Планы, минимизирующие приведенные выше критерии, наз. соотв. D-оптимальными, A-оптимальными и т. д. Как правило, не удается построить план, одновременно удовлетворяющий неск. критериям. Исключение составляют линейные планы: напр., планы ПФЭ и ДФЭ не только ортогональны и ротатабельны, но еще и D-, G-, A- и E-оптимальны. Поэтому, если цель исследования – построение иек-рой описательной мат. модели, аппроксимирующей опытные данные, рекомендуют использовать планы, отвечающие D-критерию; если модель должна обладать наилучшими предсказательными св-вами, используют планы, соответствующие G- или Q-критерию. Если, наконец, цель эксперимента – поиск оптим. условий функционирования объекта, часто применяют ротатабельные планы.

Экстремальные задачи имеют целью определить наилучшее значение целевой ф-ции, в качестве к-рой принимают значение интересующей исследователя характеристики процесса. Такие задачи м. б. решены по крайней мере двумя способами: с построением и без построения мат. модели.

П. э. с построением мат. модели процесса. На основе выбранного плана строят модель, отвечающую рассматриваемому отклику, и, используя ее, с помощью известных методов поиска экстремума находят значения факторов, при к-рых целевая ф-ция, определенная по модели, будет экстремальной. Если найденные значения факторов, соответствующие экстремальной точке, лежат на границе примененного плана, область планирования либо смещается, либо расширяется и строится новая модель, после чего поиск экстремума повторяется. Задача считается решенной, если вычисленные координаты точки экстремума

находятся внутри области, характеризуемой использованным планом.

На практике такой подход часто реализуют методом т. наз. крутого восхождения (метод Бокса – Уилсона). Выбирают начальную точку, в окрестности к-рой проводят ПФЭ или ДФЭ (в зависимости от числа факторов); по его результатам рассчитывают параметры мат. модели 1-го порядка. Если модель адекватна, с ее помощью определяют направление изменения факторов, соответствующее движению к экстремальному значению целевой ф-ции в направлении градиента или антиградиента (соотв. при поиске максимума или минимума). Движение в выбранном направлении осуществляют с помощью последовательно выполняемых опытов и производят до тех пор, пока отклик изменяется желаемым образом. В найденной наилучшей (для выбранного направления) точке снова выполняют ПФЭ или ДФЭ и т. д. Изложенную процедуру повторяют до построения адекватной модели на каждом этапе. Неадекватность модели, полученной на очередном этапе, свидетельствует о том, что, возможно, достигнута область экстремума, в к-рой линейную модель уже нельзя использовать. Для уточнения положения экстремума в этой области можно применять модель 2-го порядка, построенную посредством соответствующих планов.

Непосредств. эксперимент на объекте (без построения модели). Стратегия проведения опытов определяется выбранным методом оптимизации. При этом значение целевой ф-ции вычисляют не по модели, а находят непосредственно из опыта, выполненного в соответствующих условиях. Наиб. часто для поиска наилучшего значения целевой ф-ции используют последовательный симплексный метод, метод Гаусса – Зейделя и т. п.

Построение диаграмм состав – свойство. Построение таких диаграмм – важная часть физ.-хим. исследований разл. смесей. Для смесей, содержащих k компонентов, характерно наличие след. ограничения:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i = \text{const}. \qquad (8)$$

Сумма концентраций компонентов смеси обычно нормируется, поэтому соотношение (8) имеет вид:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i = 1, \qquad (9)$$

где x_i – относит. концентрация i-го компонента смеси. При обработке результатов активного эксперимента выражение (9) определяет в n-мерном пространстве переменных x_i область их допустимых изменений, называемую симплексом. Напр., в случае трех переменных симплекс представляет собой равносторонний треугольник (рис. 2). Вершинам симплекса соответствуют чистые компоненты. Точки на границах симплекса (ребрах) отвечают бинарным смесям соответствующих пар компонентов. Любая точка внутри симплекса отвечает составу смеси, в к-рой присутствуют все три компонента (указанные точки отмечены на рис. 2 штриховкой). Для четырехкомпонентной смеси симплексом служит тетраэдр, грани к-рого – симплексы, соответствующие трехкомпонентным смесям, и т. д.

Согласно условию (9), упомянутые выше факторные эксперименты непригодны для построения диаграмм состав – свойство из-за невозможности независимого варьирования каждого фактора. На практике для построения таких моделей иногда применяют т. наз. симплекс-решетчатые планы (планы Шеффе), представляющие собой набор точек, равномерно распределенных на границе и внутри симплекса. Эти планы обычно насыщены и м. б. композиционными; напр., точки плана 1-го порядка входят во все послед. композиции. Предложены также насыщ. симплекс-центроидные планы, к-рые состоят из точек, расположенных в вершинах симплекса, серединах ребер, центрах граней разл. размерности и в центре симплекса.

Адекватность моделей, построенных на основе симплекс-решетчатых и симплекс-центроидных планов, вследствие их насыщенности проверяют по результатам дополнит. опытов в т. наз. контрольных точках. Их координаты целесообразно выбирать так, чтобы они могли быть использованы, если возникнет необходимость получения уточненной модели более высокого порядка.

Изучение объектов, характеризуемых наличием неоднородностей. В общем случае источники неоднородностей м. б. непрерывного или дискретного типа. Источники непрерывного типа характеризуются изменением св-в объекта (его дрейфом) во времени или по к.-л. другой переменной (напр., неравномерное старение катализатора по длине аппарата). В случае невысоких (по сравнению с продолжительностью проведения всех опытов эксперимента) скоростей дрейфа можно использовать обычные методы П. э. При высоких скоростях дрейфа применяют спец. планы, построенные, напр., на основе т. наз. ортогональных полиномов Чебышева и т. п.

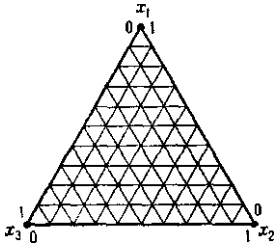


Рис 2 Общий вид простейшего симплекса.

A	B			
	B_1	B_2	B_3	B_4
A_1	C_1	C_2	C_3	C_4
A_2	C_2	C_3	C_4	C_1
A_3	C_3	C_4	C_1	C_2
A_4	C_4	C_1	C_2	C_3

Рис. 3. Пример латинского квадрата 4 × 4.

Источники дискретного типа: различие в сырье, технол. аппаратах, способах проведения процессов, исполнителях и т. д. В данном случае задача П. э. заключается в сокращении числа оцениваемых возможных сочетаний изучаемых факторов, т. е. относится к классу т. наз. комбинаторных задач. Последние решают с помощью планов, осн. на спец. правилах размещения факторов по уровням в каждом опыте. Существует множество способов организации таких планов, из к-рых наиб. распространены планы, использующие св-ва т. наз. латинских и греко-латинских квадратов, кубов и др. Напр., латинский квадрат представляет собой таблицу, состоящую из n строк и n столбцов и заполненную n элементами (числами или буквами) так, что каждый элемент повторяется в каждой строке и каждом столбце только один раз (рис. 3).

Изучение кинетики и механизмов процессов связано, как правило, с разработкой т. наз. детерминир. моделей, отражающих физ.-хим. сущность исследуемых явлений и содержащих описания механизмов (кинетики) протекающих в них элементарных процессов. Среди задач, решаемых методами П. э., можно выделить: 1) определение (уточнение) параметров моделей; 2) т. наз. дискриминацию, т. е. отбрасывание проверяемых механизмов элементарных процессов.

Для уточнения параметров детерминир. моделей необходимо выбрать такой план эксперимента, к-рый обеспечит наилучшие оценки определяемых величин. Наиб. часто для этих целей используют, как указано выше, D-оптимальные планы. При уточнении параметров П. э. сталкиваются с рядом трудностей. К основным из них можно отнести: 1) необходимость иметь отдельный план для каждого класса моделей, т. е. в каждой конкретной ситуации исследователь должен вычислить оптим. расположение точек в факторном пространстве для постановки уточняющих экспериментов; 2) необходимость расчета параметров детерминир. моделей с использованием методов оптимизации; это обусловлено обычно нелинейностью данных моделей относительно определяемых параметров.

Задача дискриминации заключается в выборе такой модели среди нескольких конкурирующих, к-рая наиб. правильно отражает механизм процесса и обладает наилучшей предсказательной способностью. Эта задача реализуется сопоставлением результатов оценки соответствия модели опытным данным при использовании разл. описаний одного и того же процесса или явления. Самый простой метод дискриминации состоит в вычислении параметров каждой предложенной модели по эксперим. данным и послед. сравнении остаточных дисперсий. В качестве выбранной модели принимают модель с миним. остаточной дисперсией. Если не удается выбрать механизм, не противоречащий опытным данным, то либо расширяют исследуемую область, либо смещают расположение точек в факторном пространстве и операцию повторяют. Достоинство такого подхода заключается в том, что исследователь одновременно решает обе задачи – вычисление параметров и дискриминацию моделей. К недостаткам можно отнести то, что при этом часто требуются большие затраты времени на эксперименты и расчет параметров моделей.

Лит. Налимов В. В., Черникова Н. А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., 1965; Хикс Ч. Р., Основные принципы планирования эксперимента, пер. с англ., М., 1967; Маркова Е. В., Лисенков А. Н., Планирование эксперимента в условиях неоднородностей, М., 1973; Зедгинидзе И. Г., Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем, М., 1976; Адлер Ю. П., Маркова Е. Б., Грановский Ю. В., Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий, 2 изд., М., 1976; Рузинов Л. П., Слободчикова Р. И., Планирование эксперимента в химии и химической технологии, М., 1980; Новик Ф. С., Арсов Я. Б., Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов, М.–София, 1980; Ахназарова С. Л., Кафаров В. В., Методы оптимизации эксперимента в химической технологии, 2 изд., М., 1985.

Н. С. Ковдаков

ПЛА́НКА ПОСТОЯ́ННАЯ, фундаментальная физ. постоянная, квант действия, имеющий размерность произведения энергии на время. Определяет физ. явления микромира, для к-рых характерна дискретность физ. величин с размерностью действия (см. *Квантовая механика*). По величине действия в сравнении с П. п. можно судить о применимости классич. механики в условиях рассматриваемой задачи для данной конкретной системы. П. п. обозначается h и равна $6{,}626176(36)\cdot 10^{-34}$ Дж·с или $6{,}626176(36)\cdot 10^{-27}$ эрг·с (данные 1977). Часто пользуются П. п. $\hbar = h/2\pi = 1{,}0545887(57)\times 10^{-34}$ Дж·с. Введена М. Планком в 1900.

ПЛАСТБЕТО́Н, то же, что *полимербетон*.

ПЛАСТИЗО́ЛИ, коллоидные р-ры полимеров в орг. жидкостях. Обладают текучестью в широком диапазоне скоростей сдвига при комнатной т-ре. Наиб. пром. применение имеют поливинилхлоридные П. Важные св-ва П.– вязкость и т. наз. живучесть, т. е. способность сохранять текучесть при комнатных т-рах. Эффективная вязкость (вязкость при заданной скорости сдвига) может колебаться в пределах 0,5–200 Па·с в зависимости от назначения П. Различают товарные П., обладающие большой живучестью (до 6 мес), и т. наз. технические, живучесть к-рых не превышает 1–2 нед; первые готовят централизованно, вторые – на месте их переработки.

Для приготовления П. обычно используют эмульсионный или микросуспензионный пастообразующий ПВХ (см. *Поливинилхлорид*) и *винилхлорида сополимеры*; дисперсионной средой служат пластификаторы (40–150% от массы полимера), к-рые обычно применяют в произ-ве пластиката,– это диоктил- и дибутилфталаты, диоктиладипинат и др. П. содержат также термостабилизаторы, применяемые для стабилизации ПВХ. Высококачеств. товарные П. готовят из ПВХ со сравнительно однородным гранулометрич. составом (средний размер частиц 0,3–2,5 мкм). Иногда часть эмульсионного ПВХ (до 30%) заменяют на более дешевый суспензионный, состоящий из монолитных сферич. частиц размером 20–50 мкм (т. наз. ПВХ-экстендер). В результате уменьшаются уд. пов-сть порошка и необходимое для его смачивания кол-во пластификатора и увеличивается подвижность П.

Св-ва П. зависят от св-в используемого ПВХ (гранулометрич. состав, морфология и электрич. заряд частиц), а также от св-в и соотношения разл. добавок. Так, для стабилизации вязкости (повышения «живучести») в П. часто вводят жидкие полимеры, т. наз. вторичные пластификаторы (напр., хлорир. парафины). П. могут содержать до 50% по массе минер. наполнителей (напр., мел, каолин, аэросил, бентонит, TiO_2), к-рые существенно влияют на реологич. св-ва П. и физ.-мех. св-ва изделий из них, кроме того, при их введении снижается стоимость П. Для уменьшения вязкости в П. иногда вводят до 3% ПАВ, а также до 15% разл. летучих разбавителей (спирты, углеводороды и др.), в к-рых ПВХ не набухает. П., содержащие большое кол-во летучих разбавителей, наз. *органозолями*. Для повышения адгезии покрытия из П. к металлам, стеклу и др. пов-стям в П. вводят 2–10% олигоэфиракрилата (см. *Олигомеры акриловые*) или диаллилового эфира, содержащих пероксидные инициаторы, эпоксидные смолы с отвердителем, полиэтиленполиамид и др. Введение небольшого кол-ва CaO снижает содержание влаги в П., что уменьшает пористость получаемых из них изделий.

Для приготовления П. компоненты предварительно диспергируют, затем тщательно смешивают в вакуум-смесителях при обычных т-рах. Вакуум поддерживают для удаления из П. воздуха и др. летучих в-в, чтобы уменьшить порообразование в изделиях. Переработка П. включает формование изделий при комнатных т-рах и послед. сплавление при 120–200 °С. Способ формования зависит от формы и назначения изделия. Методом макания формуют перчатки, наносят изоляц. слой на ручки инструмента и гальванич. подвески, а также покрытия на стеклянные флаконы с аэрозольной упаковкой медикаментов. Заливкой П. в формы изготовляют воздушные и масляные фильтры для автомобилей, обувь, уплотнит. прокладки к крышкам банок и бутылок для пищ. продуктов. Защиту днищ и герметизацию сварных швов кузовов автомобилей производят напылением, искусств. кожу и моющиеся обои – способом шпредирования, изделия сложной конфигурации (детские игрушки, мячи и др.) – ротац. формованием.

Физ.-мех. и электрич. св-ва материалов и изделий из П. аналогичны св-вам пластиката.

Лит. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 541; Мерников Ю. А. [и др.], «Пластические массы», 1986, № 2, с. 36–38; Sarvetnick H. A., Plastisols and organosols, N. Y., 1972.

В. Л. Багакирская

ПЛАСТИКА́Т, см. *Поливинилхлорид*.

ПЛАСТИКА́ЦИЯ ПОЛИМЕ́РОВ, технол. процесс обработки полимеров, в результате к-рого облегчается их дальнейшая переработка.

Различают два способа пластикации (П.) – механический и термоокислительный (без мех. воздействия). Осн. значение в пром-сти имеет мех. способ. Подводимая к полимеру мех. энергия вызывает гл. обр. деструкцию макромолекул (см. *Деструкция полимеров*), скорость и глубина к-рой определяются хим. природой полимера, его мол. массой и структурой, т-рой и интенсивностью мех. воздействия и оценивается по уменьшению степени полимеризации (величины мол. массы) или по изменению пластоэласт. характеристик (см. *Реология*). При повышении т-ры скорость и глубина деструкции проходят через минимум. В зависимости от типа полимера существует определенный температурный диапазон, в к-ром П. полимера минимальна; т-ра, соответствующая такой П., наз. т-рой макс. стабильности при сдвиге ($T_{ст\ сдв}$) и составляет (°С): для натурального и изопренового (СКИ) каучуков 80–115, для *цис*-бутадиенового (СКД) 20–120, стирольного (СКС) 60–120, этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) 85–155, полихлоропрена 100–110, полиизобутилена 110–140, поливинилхлорида 195, полистирола 180–260, полипропилена >215, полиметилметакрилата 140.

В области т-р ниже $T_{ст\ сдв}$ под действием мех. напряжений происходит деструкция преим. в средней части макромолекулы, при этом процесс идет до нек-рого предельного значения мол. массы, к-рое зависит от подвижности макромолекул и интенсивности мех. воздействия. Скорость и глубина деструкции в этой области т-р при одинаковой

интенсивности мех. воздействия возрастает с уменьшением гибкости макромолекул, увеличением межмол. взаимод., содержания боковых и функц. групп. Деструкция приводит к уменьшению полидисперсности полимеров с широким ММР и к увеличению полидисперсности в случае полимеров с узким ММР. Образующиеся в результате деструкции макрорадикалы взаимод. с O_2 воздуха, молекулами полимера, акцепторами своб. радикалов, стабилизируются диспропорционированием или рекомбинируют. В области т-р выше $T_{ст.\,сдв.}$ доминирующим фактором становится термоокислит. и термич. деструкция полимеров, при к-рых места разрыва макромолекул определяются положением химически активных центров и отбираются по закону случая.

Для ускорения П. применяют хим. ускорители – в-ва, являющиеся ингибиторами (акцепторами) своб. радикалов и промоторами окисления. Оси. ускорители П. – пентахлортиофенол (ренацит V) и его цинковая соль (ренацит IV), *о,о'*-дибензамидодифенилдисульфид (пептон-22) и *о,о'*-бензамидотиофенолят Zn (пептон-65), *бис*-(2,4,5-трихлорфенил)дисульфид (бистри), фенилгидразин, каптакс, альтакс, гуанидин и др. в-ва в кол-ве 0,05–3,5% по массе. Все ускорители наиб. эффективны при т-рах выше 60–80 °С.

При термоокислительной П. изменение пластоэластич. св-в полимеров обусловлено термоокислит. деструкцией макромолекул. В условиях П. одновременно, но с разл. скоростями развиваются деструкция и сшивание макромолекул: на первых стадиях П. превалирует первый, на более поздних – второй процесс. Сшивание, наиб. отчетливо проявляющееся при малых концентрациях O_2 и высоких т-рах, тормозится при введении в полимер антиоксидантов, а также при снижении т-ры (в пределах, не вызывающих резкого замедления деструкции).

По технологии проведения процесса различают П. каучуков и пластмасс. Цель П. каучуков – уменьшение их высокоэластич. (обратимой) и увеличение пластич. (необратимой) деформации, что необходимо для облегчения смешения с ингредиентами и формования изделий. Наиб. значение П. имеет при переработке НК. П. подвергают также нек-рые *каучуки синтетические*. Совр. марки СК, как правило, не требуют П., т. к. их пластич. св-ва (мол. массу) регулируют в ходе синтеза.

Проводят П. НК в червячных пластикаторах, резиносмесителях или на вальцах при т-ре выше или ниже $T_{ст.\,сдв.}$. Поскольку вследствие саморазогрева материала П. наиб. интенсивно происходит в первые 10–15 мин обработки, процесс проводят в одну, две или три стадии с «отдыхом» (6–8 ч) и охлаждением после каждого цикла. В соответствии с этим различают и продукты одно-, двух- и трехразовой П. – пластикаты П-1, П-2 или П-3, имеющие пределы пластичности 0,21–0,30, 0,31–0,40, 0,41–0,50 соответственно. Пластикаты П-1 и П-2 получают обычно, пропуская каучук через червячную машину при т-ре в цилиндре машины 60–70 °С, в головке цилиндра 105–115 °С с охлаждением водой и отдыхом 3–8 ч. Пластикаты, полученные в червячной машине, м. б. на послед. стадиях подвергнуты обработке в резиносмесителе (8–16 мин, 120–180 °С) или на вальцах (12–24 мин, 50–55 °С). Применяют также П. в резиносмесителе в одну стадию (13–18 мин) с послед. доводкой каучука до требуемой пластичности (0,3–0,5) при обработке на вальцах при 60–80 °С. Использование ускорителей П. позволяет сократить продолжительность процесса в 2–2,5 раза. Техн. марки НК (напр., SMR) пластицируют обычно в резиносмесителе в присут. ускорителей в течение ~2 мин при 155–170 °С, часто совмещая с послед. смешением.

СКИ при необходимости пластицируют в резиносмесителе в течение 1–10 мин в присут. ускорителей или на вальцах, бутадиен-нитрильные каучуки – на вальцах (25–40 °С, 20–40 мин), хлоропреновые каучуки серного регулирования – на вальцах или в резиносмесителе при т-ре ниже 100 °С.

Термоокислительную П. (без мех. воздействия) в пром. масштабе используют гл. обр. для обработки жестких бутадиен-стирольных каучуков. Оптим. условия такой П., к-рую проводят в котлах с циркуляцией воздуха, – 130–140 °С, 0,25–0,4 МПа, 60–80 мин (без мех. воздействия).

П. пластмасс связана с их размягчением (плавлением) в условиях, максимально предотвращающих деструкцию. Обычно процесс проводят в обогреваемых пластицирующих узлах (пластикаторах) литьевых машин червячного и плунжерного типов. Давление расплава на выходе из червячного агрегата должно быть <35 МПа. Условия П. для полистирола 218–232 °С, 7–18 МПа, для полипропилена 232–240 °С, 20–30 МПа, АБС-пластика 204–232 °С, 3,5–7 МПа, полиэтилена низкого давления 232–246 °С, 20–25 МПа, полиамида-6,6 266–277 °С, <35 МПа; т-ра зон плавления и дозирования пластмасс должна быть на 28–45 °С ниже, чем на выходе из червячного агрегата.

Лит.: Симионеску К., Опреа К., Механохимия высокомолекулярных соединений, пер. с рум., М., 1970; Барамбойм Н. К., Механохимия высокомолекулярных материалов, 2 изд., М., 1971; Ториер Р. В., Основные процессы переработки полимеров, М., 1972; Соболев В. М., Бородина И. В., Промышленные синтетические каучуки, М., 1977; Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М., Общая технология резины, 4 изд., М., 1978; Казале А., Портер Р., Реакции полимеров под действием напряжений, пер. с англ., Л., 1983

Ф. Е. Куперман.

ПЛА́СТИКИ, то же, что *пластические массы*.

ПЛАСТИФИКА́ТОРЫ (от греч. plastós – пластичный и лат. facio – делаю). 1) В-ва, вводимые в полимерные материалы для придания (или повышения) эластичности и(или) пластичности при переработке и эксплуатации. Они облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов, снижают т-ры текучести (переработки), хрупкости (морозостойкости) и стеклования полимерных материалов (см. *Пластификация полимеров*), обычно снижают теплостойкость; нек-рые П. могут повышать огне-, свето- и термостойкость полимеров.

Введение П. в каучуки снижает опасность подвулканизации (см. *Вулканизация*), понижает твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин. Те П., к-рые только облегчают переработку каучуков, снижая т-ру текучести резиновых смесей, но не улучшают морозостойкость вулканизата, наз. мягчителями; это обычно парафино-нафтеновые и ароматич. нефтяные масла, парафины, канифоль, продукты взаимод. растит. масел с серой (фактисы), нефтяные битумы (рубраксы), кумароиноденовые смолы.

Общие требования к П.: термодинамич. совместимость с полимером; низкая летучесть; отсутствие запаха; хим. инертность; устойчивость к экстракции из полимера жидкими средами, напр. маслами, моющими ср-вами, р-рителями.

Пластифицировать можно практически все полимеры, однако эффективность пластифицирующего действия, св-ва пластифицир. полимеров определяются в первую очередь хим. составом и мол. массой П. Содержание П. в полимерной композиции может составлять от 1–2 до 100% и более от массы полимера, в резиновой смеси – до 100% от массы каучука.

П. классифицируют обычно по хим. природе и степени совместимости с полимером. Наиб. распространенные П. – сложные эфиры фталевой к-ты (фталаты составляют ~80% всего объема выпускаемых в пром-сти П.), алифатич. дикарбоновых к-т, фосфорной к-ты (фосфаты) и низкомол. полиэфиры (см. табл.). Применяют также хлорир. парафины, кремнийорг. жидкости, эпоксидир. соевое масло, парафины, продукты лесохим. произ-ва и др. В пром-сти широко используют фталаты и среди них ди(2-этилгексил)фталат, к-рый применяют для пластификации ПВХ и эфиров целлюлозы. По св-вам к нему близки фталаты синтетич. высших жирных спиртов фракций C_6–C_{10}, C_7–C_9, C_8–C_{10} нормального строения, а также изооктилового, изононилового и изодецилового спиртов; низкая летучесть последних трех П. позволяет использовать их для произ-ва теплостойких композиций. Более высокая теплостойкость достигается при применении в качестве П. эфиров тримеллитовой и пиромеллитовой к-т.

Для получения морозостойких полимерных композиций используют эфиры алифатич. дикарбоновых к-т, преим. адипиновой, себациновой и 1,10-декандикарбоновой.

Фосфатные П. сообщают полимерным композициям также огнестойкость (напр., галогенфосфорсодержащие П. и триарилфосфаты) или морозостойкость и огнестойкость (триалкил- и алкиларилфосфаты).

Сложноэфирные П. обладают всеми хим. св-вами *эфиров сложных*. Они медленно гидролизуются под действием влаги с образованием к-ты и спирта; р-ция ускоряется основаниями и к-тами. В обычных условиях устойчивы к действию кислорода воздуха, однако при повыш. т-рах в них протекают термоокислит. процессы, приводящие к деструкции. Радиац. стойкость сложноэфирных П. зависит от их хим. состава. Так, стойкость к γ-излучению уменьшается в ряду: диметилфталат > диэтилфталат > дибутилфталат > диоктилфталат. К действию микроорганизмов устойчивы эфиры фталевой и фосфорной к-т, стойкость эфиров алифатич. дикарбоновых к-т снижается с увеличением общего числа углеродных атомов в молекуле (в остатках как спирта, так и к-ты). Биол. активность фталатов находится в прямой зависимости от их р-римости в воде и в обратной – от мол. массы. См. также, напр., *Диметилфталат, Диэтилфталат, Дибутилфталат, Дибутилсебацинат, Трифенилфосфат.*

Полиэфирные П. (мол. м. 1000–6000) – продукты взаимод. дикарбоновых к-т с гликолями, этерифицированные по концевым группам р-цией с монокарбоновой к-той или спиртом (см. табл.). Эти П. не раств. или ограниченно раств. во мн. орг. средах, незначительно мигрируют из пластифицир. композиций при контакте в другие полимеры, содержат низкий процент летучих. Полиэфирные П. на основе 1,2-пропиленгликоля относятся к малотоксичным П.

СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Пластификатор	Плотн. при 26 °С, г/см³	Вязкость при 20 °С, мПа·с	Т-ра вспышки, °С	Т-ра плавления, °С
Эфиры ароматич. кислот и алифатич. спиртов				
Диметилфталат	1,190	16,3	146	0–2
Диэтилфталат	1,118*	10,06*	125	–3
Дибутилфталат	1,042–1,049	19–23	175	–40
Ди(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат)	0,988*	77–82	206	–46
Диизонилфталат	0,980	113–123	—	(–28)–(–35)
Диизодецилфталат	0,954	113–123	232	–6
Дилодецилфталат	0,950	297	226	–35
Триоктилтримеллитат	0,987	286	260	–46
Эфиры алифатич. кислот и алифатич. спиртов				
Диизооктиладипинат	0,922	13–15**	188	–40
Дибутилсебацинат	0,934	7–11	183	–10
Диоктилсебацинат	0,912	18–24	215	–40
Эфиры фосфорной кислоты				
Трикрезилфосфат	1,165	110–120	276	–36
Трифенилфосфат	1,201	8,6	223	49–51
Три(2-этилгексил)фосфат	0,926*	13,8	210	–90
Полиэфиры				
Дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината	1,07–1,1	300–600	200	–45
Дибутиловый эфир полидиэтиленгликольадипинатсебацината	1,08–1,1	450–600	200	—

* При 20 °С. ** При 25 °С.

Осн. потребитель П. – пром-сть пластмасс (до 85% всех производимых П. используется в произ-ве ПВХ – одного из самых крупнотоннажных и дешевых полимеров). П. применяют также в резиновой и лакокрасочной пром-сти.

Впервые в качестве П. была использована камфора для первой пластмассы – целлулоида (Великобритания, 2-я пол. 19 в.).

Лит. Тиниус К., Пластификаторы, пер. с нем., М., 1964; Барштейн Р. С., Кириллович В. И., Носовский Ю. Е., Пластификаторы для полимеров, М., 1982; Козлов П. В., Папков С. П., Физико-химические основы пластификации полимеров, М., 1982. *Р. С. Барштейн.*

2) ПАВ, вводимые в бетонные и сырьевые смеси, строит. р-ры (в кол-ве 0,1–3,0% от массы цемента или сухой сырьевой смеси) для придания им пластичности, лучшей растекаемости или снижения водосодержания. В зависимости от влияния, оказываемого на бетонные смеси, их подразделяют на 4 группы: суперпластификаторы (высокоэффективные разжижители) – увеличивают осадку стандартного конуса от 2–4 см до не менее 20 см без снижения прочности, уменьшают водосодержание на 20% и более; сильнопластифицирующие добавки – увеличивают осадку от 2–4 см до 14–19 см, уменьшают водосодержание на 12–19%; среднепластифицирующие добавки – увеличивают осадку от 2–4 см до 9–13 см, уменьшают водосодержание на 6–11%; слабопластифицирующие добавки увеличивают осадку от 2–4 см до 8 см, уменьшают водосодержание не более чем на 5%. В зависимости от условий применения один и тот же П. может принадлежать к той или другой группе.

В качестве П. наиб. широко используют *лигносульфонаты*; все шире стали применять суперпластификаторы – продукты сульфометилирования меламина, сульфирования нафталина и др. ароматич. углеводородов и послед. их конденсации с формальдегидом.

В основе механизма пластификации и уменьшения водосодержания при применении П. лежит адсорбция его молекул на пов-сти высокодисперсных твердых частиц (напр., зерен цемента). Это сопровождается изменением величины и знака поверхностного заряда последних (электрокинетич. потенциала), их дезагрегацией и выделением воды, удерживаемой в агрегатах, состоящих из частиц твердой фазы. Могут иметь значение также снижение поверхностного натяжения воды, увеличение смачиваемости твердой фазы и возрастание воздухововлечения (т. е. повышается содержание пузырьков диспергир. воздуха, к-рые оказывают пластифицирующее влияние).

Лит.: Хигерович М. И., Байер В. Е., Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов, М., 1979; Иванов Ф. М., Батраков В. Г., Лагойда А. В., «Бетон и железобетон», 1974, № 6, с. 2–5; Иванов Ф. М. [и др.], там же, 1981, № 4, с. 33. *В. М. Колбасов.*

ПЛАСТИФИКА́ЦИЯ ПОЛИМЕ́РОВ, повышение эластичности и(или) пластичности полимерного материала, обусловленное введением низкомол. в-в (*пластификаторов*). Сущность П. п. заключается в увеличении гибкости и подвижности макромолекул в присут. низкомол. компонента. Как правило, непременное условие П. п. – термодинамич. совместимость пластификатора с полимером, т. е. образование истинного р-ра пластификатора в полимере. Иногда эффект П. п. может быть достигнут введением очень небольших кол-в (до 1% по массе) ограниченно совместимых с полимером низкомол. в-в.

Введение пластификаторов изменяет весь комплекс физ.-мех. св-в полимера. Большое значение с практич. точки зрения имеет понижение его т-р стеклования, текучести и хрупкости. Величина снижения т-ры стеклования обычно пропорциональна кол-ву пластификатора в полимере. Как правило, разные пластификаторы в равных объемах понижают т-ру стеклования примерно на одну и ту же величину (~2–3 °С на 1% по объему пластификатора). При содержании пластификатора больше предела его совместимости с полимером т-ра стеклования не зависит от концентрации пластификатора. В результате снижения т-ры стеклования расширяется температурная область высокоэластичного состояния полимеров, повышается их морозостойкость. Вследствие понижения т-ры текучести и вязкости расплавов полимеров существенно облегчается их переработка. Это особенно важно для таких полимеров, у к-рых т-ра текучести лежит вблизи или выше т-ры разложения.

В результате П. п. уменьшаются времена релаксации полимеров, возрастает их способность к большим высокоэластичным и вынужденно высокоэластичным деформациям (см. *Стеклообразное состояние*), существенно снижаются упругие гистерезисные потери и выделение тепла при многократных деформациях резин, а также т-ры хрупкости стеклообразных полимеров. Модуль упругости, прочность и долговечность полимера непрерывно снижаются с увеличением концентрации пластификатора. В ряде случаев при введении совместимых с полимером низкомол. в-в модуль упругости

и прочность стеклообразных полимеров могут возрастать, а относит. удлинение уменьшаться. Этот эффект наз. антипластификацией.

Наиб. широко П. п. используют для улучшения переработки и эксплуатац. св-в каучуков и пластмасс.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974; Тагер А. А., Физикохимия полимеров, 3 изд., М., 1978; Козлов П. В., Папков С. П., Физико-химические основы пластификации полимеров, М., 1982. *А. В. Ефимов.*

ПЛАСТИ́ЧЕСКИЕ МА́ССЫ (пластмассы, пластики), полимерные материалы, формуемые в изделия в пластическом или вязкотекучем состоянии обычно при повыш. т-ре и под давлением. В обычных условиях находятся в твердом стеклообразном или кристаллич. состоянии. Помимо полимера могут содержать твердые или газообразные *наполнители* и разл. модифицирующие добавки, улучшающие технол. и(или) эксплуатац. св-ва, снижающие стоимость и изменяющие внеш. вид изделий. В зависимости от природы твердого наполнителя различают *асбопластики, бинопластики, графитопласты, металлополимеры, органопластики, стеклопластики, углепластики.* П. м., содержащие твердые наполнители в виде дисперсных частиц разл. формы (напр., сферической, игольчатой, волокнистой, пластинчатой, чешуйчатой) и размеров, распределенных в полимерной матрице (связующем), наз. дисперсно-наполненными. П. м., содержащие наполнители волокнистого типа в виде ткани, бумаги, жгута, ленты, нити и др., образующие прочную непрерывную фазу в полимерной матрице, наз. армированными (см. *Армированные пластики, Композиционные материалы*). В П. м. могут также сочетаться твердые дисперсные и(или) непрерывные наполнители одинаковой или разл. природы (т. наз. гибридные, или комбинированные, наполнители). Содержание твердого наполнителя в дисперсно-наполненных П. м. обычно изменяется в пределах 30–70% по объему, в армированных – от 50 до 80%.

П. м., содержащие в качестве наполнителя газ или полые орг. либо неорг. частицы, относят к *пенопластам*, к-рые также м. б. дисперсно-наполненными или армированными.

Модифицирующие добавки вводят в П. м. в небольших кол-вах для регулирования состава, структуры и св-в полимерной фазы или границы раздела фаз полимер – наполнитель. Для регулирования вязкости на стадиях получения и переработки П. м. используют инертные или активные р-рители, разбавители и загустители, для снижения т-р стеклования, текучести и хрупкости – *пластификаторы*, для повышения хим., термо- и светостойкости – *антиоксиданты*, термо- и *светостабилизаторы*, для снижения горючести – *антипирены*, для окрашивания – пигменты или красители, для снижения электризуемости – *антистатики*, для улучшения смачивания наполнителя и повышения адгезионного взаимодействия полимер – наполнитель используют ПАВ и аппретирующие ср-ва (см. *Текстильно-вспомогательные вещества*). По типу полимерного компонента и характеру физ. и хим. превращений, протекающих в нем при получении и переработке и определяющих способ и условия последних, П. м. подразделяют на два принципиально различных класса – термопласты и реактопласты.

Термопласты (ТП) – П. м. на основе линейных или разветвленных полимеров, сополимеров и их смесей (см. также *Высокомолекулярные соединения*), обратимо переходящих при нагревании в пластическое или вязкотекучее состояние в результате плавления кристаллич. и(или) размягчения аморфной (стеклообразной) фаз. Наиб. распространены ТП на основе гибкоцепных (гл. обр. карбоцепных) полимеров, сополимеров и их смесей – полиолефинов (*полиэтилена, полипропилена, поли-4-метил-1-пентена*), *поливинилхлорида, полистирола* (см. также *Полистирол ударопрочный, АБС-пластик*), *полиметилметакрилата, поливинилацеталей*, производимых в больших объемах и имеющих сравнительно низкую стоимость; они обладают низкими т-рами плавления и размягчения, тепло- и термостойкостью. Особое место среди П. м. на основе карбоцепных полимеров занимают *фторопласты*, для к-рых характерны высокие т-ры плавления и уникальные хим. стойкость и термостойкость, антифрикц. св-ва. В меньших масштабах используют ТП на основе гетероцепных полимеров, сополимеров и их смесей, напр. гибкоцепных алифатических и жесткоцепных ароматических простых и сложных полиэфиров (см., напр., *Пентапласт, Полисульфоны, Полифениленоксиды, Полиэтилентерефталат, Поликарбонаты, Полиарилаты*), полиамидов (см. также *Поли-ε-капроамид, Полигексаметиленадипинамид, Поли-м-фенилензофталамид*), полиацеталей (см. *Полиформальдегид*), *полиимидов* и *полиуретанов*.

По фазовому состоянию не содержащие наполнителей (ненаполненные) ТП м. б. одно- и двухфазными аморфными, аморфно-кристаллическими и жидкокристаллическими. К однофазным аморфным ТП относятся полистирол, полиметакрилаты, полифениленоксиды, к-рые эксплуатируются в стеклообразном состоянии и обладают высокой хрупкостью. По св-вам им близки стеклообразные аморфно-кристаллич. ТП, имеющие низкую степень кристалличности (менее 25%), напр. поливинилхлорид, поликарбонаты, полиэтилентерефталат, и двухфазные аморфные ТП на основе смесей полимеров и привитых сополимеров, напр. ударопрочный полистирол, АБС-пластики, состоящие из непрерывной стеклообразной и тонкодиспергир. эластичной фаз. Деформац. теплостойкость таких ТП определяет т-ра стеклования, лежащая в интервале 90–220 °С.

Кристаллич. ТП, имеющие высокую степень кристалличности (более 40–50%) и низкую т-ру стеклования, напр. полиолефины, фторопласты, полиформальдегид, алифатич. полиамиды, обычно эксплуатируют при т-рах выше т-р стеклования, когда аморфные области находятся в эластич. состоянии. Их деформац. теплостойкость определяет т-ра плавления, лежащая в интервале 110–360 °С.

ТП на основе термотропных жидкокристаллич. полимеров (см. *Жидкие кристаллы*), напр. нек-рых ароматич. сложных полиэфиров и их сополимеров, состоят из изотропной и анизотропной (чаще всего нематической) фаз. Анизотропная фаза характеризуется самопроизвольной ориентацией выпрямленных макромолекул или их участков и оказывает т. наз. эффект самоармирования. Их теплостойкость определяет т-ра плавления жидкокристаллич. фазы, лежащая в пределах 200–250 °С.

Производят ТП в виде гранул или порошков. Для наполнения с целью снижения стоимости, повышения стабильности формы изделий и улучшения эксплуатац. св-в чаще всего используют коротковолокнистые наполнители орг. или неорг. природы и минер. порошки. Эти наполнители, а также модифицирующие добавки вводят чаще всего при переработке – гранулировании ТП, реже на стадии синтеза полимера (см. *Полимеризация на наполнителях*). При использовании непрерывных волокнистых наполнителей их пропитывают р-ром или расплавом полимера. Применяют также методы пленочной, волоконной или порошковой технологии, в к-рых наполнитель сочетают с ТП, находящимся в форме пленки, волокна или порошка соотв.; на стадии формования изделий из таких пластмасс ТП расплавляются и наполнитель пропитывается ими.

В качестве газонаполненных ТП наиб. распространены *пенополистирол* и *пенополивинилхлорид*, а также синтактические П. м. (наполнитель – полые частицы).

Ненаполненные и дисперсно-наполненные ТП формуют в изделия и полуфабрикаты (напр., прутки, профили, листы) литьем под давлением и экструзией, реже прессованием или спеканием. Изделия из листовых заготовок ТП, в т. ч. армированных непрерывными наполнителями, изготовляют штамповкой, вакуумным и пневмоформованием. Изделия и полуфабрикаты из ТП можно подвергать мех. обработке (напр., вырубке, резке), сварке, склеиванию и вторичной переработке. Для регулирования структуры ТП и остаточных напряжений в изделиях из них используют дополнит. термообработку (отжиг или закалку). Для снижения ползучести (особенно при повыш. т-рах) ТП подвергают также хим. или радиац. сшиванию, приводящему к образованию пространств. сетки. Важный способ повышения деформационно-прочностных св-в ТП, особенно листовых и пленоч-

ных,– ориентац. вытяжка (см. *Ориентированное состояние полимеров*).

Реактопласты (РП) – П. м. на основе жидких или твердых, способных при нагревании переходить в вязкотекучее состояние, реакционноспособных олигомеров (смол), превращающихся в процессе *отверждения* при повыш. т-ре и(или) в присут. отвердителей в густосетчатые стеклообразные полимеры, необратимо теряющие способность переходить в вязкотекучее состояние. По типу реакционноспособных олигомеров РП подразделяют на *фенопласты* (на основе феноло-формальд. смол), *аминопласты* (на основе мочевино- и меламино-формальд. смол), эпоксипласты (на основе эпоксидных смол), эфиропласты (на основе *олигомеров акриловых*), имидопласты (на основе олигоимидов или смесей имидообразующих мономеров) и др. Мол. масса олигомеров, тип и кол-во реакционноспособных групп в них, а также природа и кол-во отвердителя определяют св-ва РП на стадиях их получения, переработки в изделия (напр., условия, механизм и скорость отверждения, объемные усадки и выделение летучих в-в), а также эксплуатац. св-ва изделий. Для регулирования технол. св-в РП наиб. широко используют разбавители, загустители и смазки, а для модификации св-в в отвержденном состоянии – пластификаторы и эластифицирующие добавки (напр., жидкие каучуки, простые олигоэфиры), к-рые вводят в олигомер.

Ненаполненные РП сравнительно редко используют как самостоят. материалы из-за высоких объемных усадок при отверждении смол и возникающих вследствие этого больших усадочных напряжений. Обычно смолы, содержащие модифицирующие добавки, служат связующими наполненных РП. Дисперсно-наполненные РП получают в виде отверждающихся масс (см. *Пресспорошки, Премиксы*) совмещением связующего с наполнителем в разл. смесителях; такие РП перерабатывают в изделия методами компрессионного или литьевого прессования и литья под давлением, реже заливкой в формы или трансферным прессованием. Армированные РП получают в виде *препрегов* – предварительно пропитанных связующим непрерывных волокнистых наполнителей (см. *Волокниты, Гетинакс, Слоистые пластики, Стопласты*). Изделия из таких полуфабрикатов формуют методами намотки, выкладки и протяжки с послед. фиксированием их формы путем отверждения связующего. В др. методах заготовки изделий формуют из «сухого» наполнителя, а затем, предварительно вакуумируя, пропитывают их связующим под давлением, после чего уплотняют и отверждают.

Из газонаполненных РП наиб. распространение получили *пенофенопласты* и *пенополиуретаны*.

Осн. преимущества РП по сравнению с ТП – более широкие возможности регулирования вязкости, смачивающей и пропитывающей способности связующего; недостатки обусловлены экзотермич. эффектами, объемными усадками и выделением летучих в-в при отверждении и связанными с этим дефектностью и нестабильностью формы изделий и их хрупкостью. Процессы формования изделий из РП обычно более длительны и трудоемки, чем из ТП. На предельных стадиях отверждения РП не способны к повторному формованию и сварке. Соединение деталей из РП производят склеиванием и мех. методами. При низких степенях отверждения РП способны к т. наз. хим. сварке и приформовке одной детали к другой.

Свойства и применение. Физ.-мех. и др. эксплуатац. св-ва ТП и РП различаются в очень широких пределах в зависимости от типа и содержания полимера, наполнителя и модифицирующих добавок. Так, для ненаполненных П. м. кратковременный модуль упругости при обычных условиях изменяется от 4 ГПа для аморфных стеклообразных до 0,015 ГПа для кристаллических с низкой т-рой стеклования, а прочность при растяжении – от 150–200 до 10 МПа соответственно. Плотность ненаполненных П. м. лежит в пределах 0,85–1,50 г/см^3 и только для фторопластов достигает 2,3 г/см^3. В широких пределах различаются также диэлектрич. и теплофиз. св-ва ненаполненных П. м. Очень резко изменяются св-ва П. м. при их наполнении – от легких и мягких пенопластов до жестких и прочных боро-, органо- и углепластиков, значительно превосходящих по прочностным показателям конструкц. металлы (см. *Наполненные полимеры*).

Осн. достоинства П. м. – возможность произ-ва деталей сложной формы и полуфабрикатов (пленок, труб, профилей и т. п.) высокопроизводительными, малоэнергоемкими и безотходными методами формования (см. также *Полимерных материалов переработка*), низкая плотность, устойчивость в агрессивных средах, к воздействиям вибрации и ударных нагрузок, радиац. излучений, атмосферостойкость, высокие оптич. и диэлектрич. св-ва, легкость окрашивания. К недостаткам относятся горючесть, большое тепловое расширение, низкие термо- и теплостойкость, склонность к ползучести и релаксации напряжения, растрескивание под напряжением.

П. м. применяют во всех отраслях пром-сти и с. х-ва в качестве материалов конструкц., защитного, электротехн., декоративного, фрикц. и антифрикц. назначений.

Термин «П. м.» появился в кон. 19 в. Первые пром. материалы были изготовлены на основе нитроцеллюлозы (1862–65) и казеина (1897). Развитие совр. реактопластов началось с разработки фенопластов (Л. Бакеланд, 1907–08) и аминопластов (Г. Поллак, 1921), термопластов – с синтеза полистирола (1930), поливинилхлорида (1937), полиэтилена (1938–39). В России произ-во П. м. начало складываться приблизительно в 1914 и достигло 5,03 млн. т/год (1986); науч. основы и организац. начала связаны с именами Г. С. Петрова, А. М. Настюкова, А. А. Ваншейдта, С. Н. Ушакова, И. П. Лосева и др. Совр. пром-сть П. м. включает большой ассортимент материалов на основе разнообразных связующих и наполнителей. Рост мирового произ-ва П. м. идет высокими темпами (ок. 20% в год); оно достигло 72,8 млн. т/год (1985), превысив по объему произ-во металлов.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974; Пластики конструкционного назначения (реактопласты), под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974; Термопласты конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1975; Справочник по пластическим массам, под ред. В. Н. Катаева, 2 изд., т. 1–2, М., 1975; Modern plastics encyclopedia, N. Y., 1988. *Е. Б. Тростянская, А. Г. Бабаевский.*

ПЛАСТИ́ЧНОСТЬ, см. *Реология*.

ПЛАСТИ́ЧНЫЕ СМА́ЗКИ (консистентные смазки, от лат. consisto - состою, застываю, густею), мазе- или пастообразные смазочные материалы, получаемые введением твердых загустителей в жидкие нефтяные или синтетич. масла и их смеси. Как правило, П. с. (в литературе их для краткости часто наз. просто смазками) – трехкомпонентные коллоидные системы, содержащие дисперсионную среду (жидкая основа), дисперсную фазу (загуститель), модификаторы структуры и добавки (наполнители, присадки). Благодаря высокой концентрации коллоидные частицы загустителя образуют пространств. структурный каркас, в ячейках к-рого прочно удерживается масло. Большинство П. с. имеет волокнистое строение.

Высокая степень структурирования дисперсной фазы придает смазкам пластичность, упругость и др. св-ва (см. ниже), к-рыми они значительно отличаются от жидких *смазочных материалов*. При малых нагрузках или в их отсутствие П. с. проявляют св-ва твердых тел: не растекаются под действием собств. массы, удерживаются на вертикальных пов-стях, не сбрасываются инерционными силами с движущихся деталей. Однако при нек-рых критич. нагрузках (обычно 0,1–0,5, реже 2–3 кПа), превышающих предел прочности структурного каркаса, происходят т. наз. тиксотропные превращения: смазки разрушаются и начинают деформироваться – течь как пластичное тело без нарушения сплошности; после снятия нагрузок течение прекращается, разрушенный каркас восстанавливается и смазки снова приобретают св-ва твердых тел.

Основные свойства. Оценка качества П. с. включает определение комплекса *св-в*, к-рые лежат в основе подбора и применения смазок.

Предел прочности на сдвиг – миним. нагрузка, вызывающая переход от упругопластич. деформации к течению смазки. С повышением т-ры он обычно уменьшается. Т-ра, при к-рой предел прочности приближается к нулю, характеризует верх. предел работоспособности П. с. Оценка прочности производится на пластометре: сдвиг смазки осуществляется в спец. оребренном капилляре под давлением термически расширяющейся жидкости. Для большинства П. с. предел прочности на сдвиг 0,1–1 кПа (при 20 °С).

Вязкость определяет прокачиваемость при низких т-рах и др. эксплуатац. св-ва смазок, возможность заправки ими узлов трения. Для измерения вязкости используют, напр., капиллярные и ротац. вискозиметры. При миним. рабочих т-рах и скорости деформации $10\ с^{-1}$ вязкость П. с. не должна превышать 2 кПа·с.

Мех. стабильность характеризует реологич. св-ва смазок, т. е. их способность восстанавливаться после разрушения. Вследствие неблагоприятного влияния изменения мех. св-в П. с. на функционирование узлов трения (затруднены их запуск, ухудшены рабочие характеристики, поступление смазочного материала к контактным пов-стям и увеличено его вытекание) стремятся приготовлять механически стабильные смазки. Для этого, напр., уменьшают (до определенных пределов) размеры частиц загустителей и увеличивают их концентрацию, изменяют хим. состав масел, вводят соответствующие добавки. Мех. стабильность оценивается на ротац. приборе – тиксометре изменением прочности П. с. при их деформировании.

Пенетрация – показатель прочности смазок. Глубина погружения конуса (стандартной массы) в течение 5 с в смазку, выраженная в десятых долях мм, наз. числом пенетрации. Чем смазка мягче, тем глубже в нее погружается конус и тем выше число пенетрации. Этот показатель используют для установления идентичности рецептур и соблюдения технологии получения смазок. Число пенетрации П. с. составляет 170–420.

Коллоидная стабильность характеризует способность смазок при хранении и эксплуатации сопротивляться выделению масла (под действием т-ры, давления и др. факторов или самопроизвольному вследствие структурных изменений, напр. под воздействием собственной массы). Коллоидная стабильность смазок определяется степенью совершенства их структурного каркаса и вязкостью дисперсионной среды: чем выше вязкость масла, тем труднее ему вытекать из объема смазки. Мн. пром. смазки на основе маловязких масел или с малым содержанием загустителей недостаточно коллоидостабильны. Для предотвращения либо понижения выделения масла из таких смазок их расфасовывают в небольшую тару. Коллоидная стабильность оценивается по массе масла (в %), отпрессованного из смазки при комнатной т-ре в течение 30 мин; для П. с. она не должна превышать 30% во избежание резкого упрочнения, нарушения их нормального поступления к смазываемым пов-стям и ухудшения вязкостных и смазывающих св-в.

Хим. стабильность – стойкость смазок к окислению кислородом воздуха (в широком смысле – отсутствие изменения св-в смазок при воздействии на них к-т, щелочей и др.). Окисление приводит к образованию и накоплению кислородсодержащих соед. в смазках, снижению их прочности и коллоидной стабильности и ухудшению иных показателей. Хим. стабильность П. с. удается повысить тщательным подбором масляной основы и загустителей, введением антиокислит. присадок, изменением технол. режимов приготовления. Стойкость к окислению особенно важна для таких смазок, к-рые заправляются в узлы трения 1–2 раза в течение 10–15 лет, работают при высоких т-рах, в тонких слоях и в контакте с цветными металлами. Большинство методов определения этого показателя для П. с. основано на их окисляемости в тонком слое на к.-л. пов-сти (стекло, сталь, медь) при повыш. т-ре, оцениваемой по величине индукц. периода и скорости поглощения кислорода.

Термич. стабильность – способность смазок не изменять св-ва и не упрочняться при кратковрем. воздействии высоких т-р. Термоупрочнение затрудняет поступление к узлам трения смазок, ухудшает их адгезионные св-ва. Термич. стабильность П. с. оценивается на приборе, наз. прочномером, по изменению предела их прочности до и после выдерживания при повыш. т-рах.

Испаряемость – показатель стабильности состава смазок при хранении и применении; зависит гл. обр. от испаряемости масла, к-рая тем выше, чем ниже хим. стабильность смазочного материала, тоньше слой и больше его пов-сть. Количеств. оценка испаряемости смазок основана на измерении потери массы (в %) образца, к-рый выдерживается в стандартных условиях в течение определенного времени при постоянной т-ре.

Микробиол. стабильность – стойкость смазок к изменению состава и св-в под действием микроорганизмов. Для предотвращения микробиол. поражения смазок в них вводят бактерицидные препараты – антисептики (напр., салициловую к-ту, фенолы, орг. производные Hg, Sn и др.) и нек-рые присадки. Этот показатель оценивают по отсутствию или росту, напр., грибков на пов-сти П. с. в чашках Петри либо на металлич. пластинках.

Радиац. стойкость – показатель стабильности смазок при воздействии излучений высоких энергий (α- и β-частицы, γ-кванты, своб. электроны). Стойкость П. с. к облучению в значит. степени определяется составом дисперсионной среды и м. б. представлена след. рядом: полисилоксаны < < сложные эфиры < нефтяные масла < простые эфиры. В зависимости от типа загустителей смазки могут приобретать «наведенную» радиоактивность; наиб. легко становятся радиоактивными Na-смазки (см. ниже). О радиац. стойкости П. с. судят по изменению их св-в после облучения определенной интенсивности. Суммарная доза $5\cdot(10^4-10^6)$ Гр вызывает, как правило, разрушение волокон загустителей и изменение св-в смазок.

Температура каплепадения – миним. т-ра, при к-рой происходит падение первой капли нагреваемой смазки; условно характеризует т-ру плавления загустителя. Макс. т-ру применения смазок обычно принимают на 15–20 °С ниже их т-ры каплепадения. Однако далеко не для всех П. с. она позволяет правильно судить об их высокотемпературных св-вах. Так, т-ра каплепадения Li-смазок (см. ниже) отличается от т-р, соответствующих верх. пределу их работоспособности, на 40–70 °С.

Для оценки **антикоррозионных св-в** П. с. металлич. пластинку погружают в них при повыш. т-ре, зависящей от т-ры каплепадения; об агрессивности смазок судят по изменению состояния пов-сти пластинки. **Противоизносные св-ва** П. с. определяют на четырехшариковой машине трения; предельно допустимые значения износа шариков устанавливают в зависимости от назначения смазок и условий их эксплуатации. **Защитные** (консервационные) **св-ва** П. с. оценивают при воздействии на смазку, нанесенную на металлич. пластинку, повышенных влажности и т-ры, SO_2, тумана HCl и др. агрессивных сред. Оценка эксплуатац. св-в П. с. включает также определение в них содержания воды, к-т и своб. щелочей.

Повышение требований к надежности и долговечности работы совр. машин и механизмов, а также ужесточение условий применения П. с. обусловливают необходимость регулирования и улучшения их качества путем тщательного подбора дисперсионных сред, дисперсных фаз, введения добавок и их композиций, совершенствования технологии приготовления.

Дисперсионная среда. Жидкая основа в значит. мере определяет вязкостно-температурные характеристики, стабильность и др. св-ва П. с. В качестве дисперсионной среды, содержание к-рой в смазках составляет 70–90% по массе, используют товарные нефтяные масла малой и средней вязкости (не более 50 $мм^2/с$ при 50 °С). При подборе жидкой основы учитывают также хим. состав (содержание смол, полициклич. ароматич. углеводородов, кислородных соед.), заметно влияющий на формирование структуры смазок. Для приготовления П. с., работоспособных при высоких

НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПИЧНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Смазка	Предел прочности, кПа, при т-ре		Вязкость, кПа·с, при т-ре		Испаряемость, % (при 100 °С, 1 ч)	Коллоидная стабильность, %	Температурный диапазон применения, °С
	50 °С	80 °С	0 °С	20 °С			
Общего назначения	0,2–0,3	—	0,1–0,2	0,08–0,15	1–4	1–5	от –20 до 65
Многоцелевая	0,4–0,6	0,2–0,6	0,2–0,28	0,08–0,12	2–3 (при 150 °С)	8–12	от –40 до 120
Термостойкая	0,12–0,25	0,06–0,15	0,08–0,2	0,04–0,10	0,5–1 (при 150 °С)	3–7	от –60 до 150
Морозостойкая	0,18–0,4	0,1–0,15	0,16–0,35	0,085–0,115	1–2	8–15	от –50 до 100
Химически стойкая	0,4–0,8	0	1–2,5	0,1–0,3	1	1–3	от –20 до 50
Радиационностойкая	0,37	0,2–0,26	0,18–0,21	0,12–0,13	2–6 (при 200 °С)	3–8	от –20 до 250
Приборная	0,15–0,4	0,06–0,1	0,5–0,7	0,15–0,2	0,5–2	3–9	от –40 до 100
Для электрич. машин	0,25–0,65	0,13–0,3	0,2–0,4	0,14–0,24	3–4 (при 150 °С)	5–8	от –30 до 100
Авиационная	0,12–0,24	0,11–0,2	0,05–0,18	0,05–0,07	0,5	8–16	от –60 до 150
Космическая	0–0,04	0	0,07	0,03	0,9 (при 150 °С)	10	от –50 до 115
Металлоплакирующая	0,58	0,4	0,15–0,28	0,08–0,16	1	10–15	от –40 до 130
Автомобильная	0,4–0,84	0,4–0,52	0,1–0,2	0,08–0,15	3,6	2–5	от –30 до 100
Железнодорожная	0,4–0,6	0,15–0,25	0,37–0,43	0,2–0,3	<2,5	9–12	от –40 до 120
Морская	0,35–0,8	0,24–0,38	1,2–2,0	0,4–0,7	0	1–5	от 0 до 75
Индустриальная	0,15–0,35	0,1–0,3	<0,11	0,055	1–2 (при 150 °С)	3–10	от –10 до 160
Консервационная	0,05–0,18	—	1,5–4,0	0,1–0,4	0	1–4	ниже 50
Канатная	—	—	0,25–0,36	0,02–0,75	0,8–1,5	—	от –35 до 50
Уплотнительная	0,3–0,55	0,2	0,43	0,2	9,3 (при 150 °С)	3–6	от –25 до 130

т-рах (150–200 °С и более), служат обычно синтетич. масла (полисилоксаны, полигликоли, сложные эфиры, перфтор- и перхлоруглероды и др.). Регулирование эксплуатац. св-в смазок и более эффективное их использование достигаются применением композиций синтетич. и нефтяных масел.

Дисперсная фаза. Содержание загустителей в смазках составляет, как правило, 10–15%, при низкой загущающей способности – до 20–50% по массе. Загустители оказывают наиб. влияние на структуру и св-ва П. с. и подразделяются на органические и неорганические.

Смазки на орг. загустителях: мыльные [загустители – соли высших жирных к-т (мыла)]; углеводородные (твердые предельные углеводороды C_{18}–C_{35}, C_{36}–C_{55} и др.); пигментные (орг. красители); полимерные (напр., фторопласты); уреатные (алкил-, ацил- и арилпроизводные мочевины); на основе целлюлозы, солей терефталевой к-ты и т. д.

Мыльные смазки различают по катионам – кальциевые, натриевые, литиевые и др. Среди Са-смазок, выпуск к-рых в СССР составляет 75% выработки всех П. с., особенно важны составы на гидратир. Са-мылах – солидолы, работоспособные при т-рах от –30 до 70 °С. Широко используют безводные П. с. на основе комплексных Са-мыл (кСа-смазки), в к-рых загустителями служат комплексные соед. солей высокомол. (обычно стеариновой) и низкомол. (как правило, уксусной) жирных к-т; эти смазки более термостойки по сравнению с обычными кальциевыми и работоспособны до 160 °С. Распространены (10% выпуска всех П. с.) также Na-смазки, особенно консталины, работоспособные до 110–120 °С; однако они р-римы в воде и легко смываются с металлич. пов-стей. Все большее применение получают многоцелевые Li-смазки, совмещающие достоинства кальциевых (водостойкость) и натриевых (т. каплепад. 170–200 °С) смазок и работоспособные при т-рах от –50 до 130 °С (см., напр., *Литол*). Кроме перечисленных П. с. в ряде случаев используют смазки на основе солей Al, Ba, Pb, Zn и др.

Углеводородные смазки (напр., пушечная, ЦИАТИМ-205) получают загущением гл. обр. вязких остаточных или высокоочищенных нефтяных масел твердыми углеводородами – парафином, церезином, их смесью, а также петролатумом, к к-рым иногда добавляют пчелиный и др. прир. воски. Эти смазки отличаются низкой т-рой каплепадения (45–70 °С), высокими водо- и морозостойкостью, а также хим. стабильностью, способностью после расплавления и послед. охлаждения восстанавливать структуру и св-ва.

Пигментные смазки (напр., ВНИИ НП-235) приготовляют введением преим. в синтетич. масла (полисилоксаны, полифениловые эфиры) в кол-вах 20–50% по массе красителей – индантрена, изовиалонтрона, фталоцианина меди и др. Отличаются высокими мех., коллоидной и хим. стабильностью, работоспособны при т-рах от –80 до 250–300 °С и выше.

Полимерные смазки (напр., ВНИИ НП-233) получают загущением перфторполиэфиров, перфтор- и перфторхлоруглеродов сходными с ними по хим. природе высокомол. твердыми полимерами (напр., полиуретанами). Чрезвычайно химически стабильны и работоспособны до 300 °С.

Смазки на неорг. загустителях. Получают загущением нефтяных и синтетич. масел неорг. соединениями: силикагелем (напр., смазки ВНИИ НП-279 или 282), стекловолокном, асбестом, бентонитовыми глинами (напр., смазка ВНИИ НП-273) и т. д. Эти смазки стабильны при высоких т-рах (200–300 °С, в перспективе – при 400–600 °С), радиоактивном облучении и др. сильных внеш. воздействиях.

Загустители используют как в отдельности, так и в сочетании друг с другом. В случае смешанных загустителей каждый компонент выполняет свою ф-цию: так, мыла улучшают смазочную способность, твердые углеводороды повышают водостойкость, неорг. загустители расширяют температурный диапазон применения смазок.

Нек-рые важные характеристики П. с. приведены в таблице.

Модификаторы структуры и добавки. Улучшение качества смазок достигается присутствием в них модификаторов структуры и введением наполнителей и присадок.

Прочность пространств. структурного каркаса смазок повышается благодаря т. наз. модификаторам структуры. Причины их присутствия в смазках: вносятся дисперсионной средой (напр., смолы и нефтяные к-ты); образуются при приготовлении – т. наз. технол. ПАВ (продукты окисления жидкой основы, избыток жирового сырья и продукты его превращений); накапливаются при хранении и применении (кислородсодержащие соед.) и т. д.

Наполнители (1–15%, реже до 20% по массе и более) – твердые высокодисперсные (размер частиц до 10 мкм) в-ва – графит, техн. углерод (сажа), MoS_2, BN, алюмосиликаты, порошки Sn, Cu и др. металлов. Обладают слабым загущающим действием, практически нерастворимы в дисперсионной среде, образуют самостоят. фазу в смазках и способствуют упрочнению их граничных слоев.

Присадки (0,001–5% по массе) – обычно орг. соед., р-римые в дисперсионной среде, оказывают существ. влияние на формирование структуры и реологич. св-ва смазок. Осн. присадки: антиокислительные (напр., ионол), антикоррозионные (нитрованный окисленный петролатум и др.), противоизносные (напр., трикрезилфосфат), вязкостные (полиизобутилены и др.) и т. д. (см. также *Присадки к смазочным материалам*). Эффективно также использование в П. с. композиций присадок и наполнителей.

Получение. Технол. процессы произ-ва смазок м. б. периодическими (обычно при выпуске большого ассортимента некрупными партиями) или непрерывными (целесообразны при выработке крупных партий одного сорта смазки). Ти-

пичная периодич. технология приготовления наиб. распространенных мыльных смазок заключается в следующем. В варочный котел загружают 15–30% нефтяного масла и всю порцию жирового компонента. Ингредиенты при перемешивании нагревают до 70–80 °С и добавляют водный р-р щелочи. При интенсивном перемешивании и т-ре до 110 °С происходит омыление жиров, после чего т-ру повышают до 130 °С для выпаривания излишнего кол-ва воды. Затем смесь полученной мыльной основы и остатка масла нагревают до т-ры плавления мыла. По окончании варки мыльный расплав охлаждают. Режим охлаждения определяет пространств. каркас смазок: при быстром понижении т-ры образуются мелкие, при медленном – крупные частицы загустителя. Смазки, полученные путем быстрого охлаждения расплава, отличаются большей прочностью. Наиб. упорядоченная и прочная структура П. с. формируется в режиме изотермич. кристаллизации.

Принципиальная технол. схема непрерывного произ-ва смазок: измельчение готового сухого мыла; приготовление суспензии его порошка в половине общего кол-ва синтетич. масла; нагревание суспензии до образования расплава; смешение последнего с остальным кол-вом нагретого масла; охлаждение мыльного расплава. Технология получения углеводородных смазок намного проще, чем мыльных, и сводится в осн. к сплавлению при перемешивании компонентов, выпарке воды и охлаждению готового расплава.

Стабильность охлажденных после приготовления П. с. повышают продавливанием их через узкие кольцевые отверстия под давлением 20–25 МПа (гомогенизация) или через щелевые зазоры в полость спец. аппарата, из к-рого непрерывно откачивают воздух (деаэрация).

Применение. Св-ва П. с. определяют их преимущества перед жидкими смазочными материалами: малый уд. расход (иногда в сотни раз меньший); возможность создания более простых конструкций машин и механизмов, больший их «межсмазочный» период эксплуатации и значительно более низкие затраты на обслуживание.

Благоприятное сочетание св-в жидкости и твердого тела позволяет использовать П. с. в разнообразных узлах трения: открытых, негерметизированных, труднодоступных, расположенных под углом к горизонту, работающих в широких диапазонах т-р и скоростей, а также в вакууме; в механизмах с редко сменяемыми смазками, при недопустимости загрязнения ими среды или попадания на детали и перерабатываемые материалы, при вынужденном контакте с водой и др.

По назначению различают П. с. (см. также табл.): для снижения трения и износа деталей машин и механизмов (см. *Антифрикционные смазки, Металлоплакирующие смазочные материалы*); для защиты металлич. изделий от коррозии и предотвращения износа (см. *Канатные смазки, Консервационные смазки*); для герметизации резьбовых соед., сальников, щелей, зазоров и т. д. (см. *Уплотнительные смазки*); для спец. целей – увеличения трения для предотвращения проскальзывания трущихся пов-стей (фрикционные смазки), улучшения их приработки (приработочные смазки) и др. Кроме этих осн. ф-ций, смазки выполняют роль электроизоляц. материалов, защищают детали узлов трения от ударных нагрузок, снижают вибрации и шум.

Мировое произ-во П. с. составляет ок. 1 млн. т/год, или примерно 4% выработки нефтяных масел (1989).

Лит.: Фукс И. Г., Пластичные смазки, М., 1972; его же, Добавки к пластичным смазкам, М., 1982; Синицын В. В., Пластичные смазки в СССР, 2 изд., М., 1984; Ищук Ю. Л., Технология пластичных смазок, К., 1986; Вахнов В. В., Вайншток В. В., Гуреев А. А., Автомобильные пластичные смазки, М., 1986; Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л., Химмотология, М., 1986, с. 278–363; Климов К. И., Антифрикционные пластичные смазки, М., 1988; Смазочные материалы. Справочник, М., 1989, с. 113–50; Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание, под ред. В. М. Школьникова, М., 1989, с. 257–321. *А. В. Виленкин.*

ПЛАСТМА́ССЫ, то же, что *пластические массы.*

ПЛА́ТИНА (исп. platina, уменьшит. от plata – серебро; лат. Platinum) Pt, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 78, ат. м. 195,08; относится к *платиновым металлам.* Природная П. состоит из четырех стабильных изотопов: ^{194}Pt (32,9%), ^{195}Pt (33,8%), ^{196}Pt (25,2%), ^{198}Pt (7,2%) и двух радиоактивных – ^{190}Pt (0,013%, $T_{1/2}$ $6{,}9\cdot10^{11}$ лет), ^{192}Pt (0,78%, $T_{1/2}$ 10^{15} лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $8{,}8\cdot10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $5d^96s^1$; степени окисления 0, +2, +3, +4, редко +5, +6; энергия ионизации $Pt^0 \rightarrow Pt^+ \rightarrow Pt^{2+} \rightarrow Pt^{3+}$ соотв. 9,0, 18,56 и 23,6 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,2; атомный радиус 0,138 нм, ионные радиусы (в скобках даны координац. числа) Pt^{2+} 0,074 нм (4, квадрат) Pt^{2+} 0,094 нм (6), Pt^{4+} 0,077 нм (6), Pt^{5+} 0,071 нм (6).

П. – один из наиб. редких элементов, его средняя концентрация в земной коре $5\cdot10^{-7}$% по массе. Встречается в самородном виде, в виде сплавов и соединений. Наиб. важные минералы – самородная П., поликсен (содержит 6–10% Fe), палладистая П. (60–90% П., 7–39% Pd), ферроплатина (12–20% Fe), иридистая П. (55–60% П., до 30% Ir), сперрилит $PtAs_2$, куперит PtS, брэггит (Pt, Pd, Ni)S. Наиб. значит. месторождения П. сосредоточены в ЮАР и СССР (сульфидные руды Норильского района и Кольского п-ова).

Свойства. П. – серовато-белый блестящий пластичный металл; кристаллизуется в гранецентрир. кубич. решетке, $a = 0{,}392$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$; т. пл. 1769 °С, т. кип. ок. 3800 °С; плотн. 21,45 г/см^3; C_p^0 25,85 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 20 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 510 кДж/моль; S_{298}^0 41,6 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $9{,}1\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (273–373 К); ρ 9,85 мкОм·см (0 °С); теплопроводность 74,1 Вт/(м·К); парамагнетик, уд. магн. восприимчивость $+9{,}71\cdot10^{-7}$ (20 °С); работа выхода электрона 5,23 эВ. Твердость по Бринеллю 390–420; модуль упругости 173 ГПа, твердость по Виккерсу 38–40. В горячем состоянии П. хорошо прокатывается и сваривается. Холодное деформирование упрочняет П., относительное удлинение уменьшается от 30–50 до 1–2%, а твердость по Виккерсу увеличивается до 90–95. Отжиг П. приводит к восстановлению ее пластичности. Легирующие добавки обычно увеличивают прочность и твердость П.

По хим. св-вам П. близка к Pd, но несколько превосходит его по хим. устойчивости. При нагр. на воздухе или в атмосфере O_2 П. окисляется с образованием летучих оксидов. Один объем платиновой черни поглощает до 100 объемов O_2. П. медленно растворяется в горячей H_2SO_4 и жидком Br_2, раств. в царской водке. Не взаимод. с другими минер. и орг. к-тами. При нагр. реагирует со щелочами, Na_2O_2, галогенами, S, Se, Te, P, C, Si. Поглощает H_2, хотя в этом отношении уступает Pd, Ir и Ru; удаление поглощенного H_2 из П. нагреванием в вакууме затруднено.

С кислородом П. образует красновато-коричневый триоксид PtO_3 (м. б. пероксид), коричневый диоксид PtO_2 и черный оксид PtO, разлагающиеся соотв. при комнатной т-ре, при 380–400 °С и при 560 °С. PtO_3 окисляет HCl до Cl_2; получают анодным окислением. PtO_2 образует неск. гидратов; получают гидролизом $PtCl_4$. PtO синтезируют окислением порошкообразной П. в O_2 или термич. разложением $Pt(OH)_2$, к-рый осаждают из р-ров при щелочном гидролизе хлороплатинатов(II). Окислением П. в разл. условиях получены также Pt_2O_3 и Pt_3O_4, гидролизом хлороплатинатов(IV) – $Pt(OH)_4$.

Гексафторид PtF_6 – темно-красные кристаллы; т. пл. 69,4 °С, т. возг. 69 °С; $\Delta H_{обр}^0$ −676 кДж/моль (для газа); сильнейший окислитель, реагирует с Xe, O_2 и NO, образуя соотв. $XePtF_6$, O_2PtF_6, $NOPtF_6$; получают фторированием П. при 950–1000 °С, под давлением – при 200 °С или с использованием атомного фтора. Темно-красный пентафторид PtF_5 получают фторированием П. при 350 °С, светло-коричневый тетрафторид PtF_4 (разлагается выше 300 °С, плотн. 7,07 г/см^3, $\Delta H_{обр}^0$ −410 кДж/моль) – фторированием П. при 200 °С. Желтый трифторид состава $Pt^{II}[Pt^{IV}F_6]$ получают в смеси с др. фторидами при фторировании П. Все фториды П. гигроскопичны и разлагаются водой. Известны оксифториды П. и фтороплатинаты(IV, V и VI).

Красновато-коричневый тетрахлорид $PtCl_4$ разлагается при 370 °С даже в атмосфере Cl_2; образует гидраты с 1, 4, 5 и 7 молекулами воды и платинохлористоводородные к-ты ($\Delta H^0_{обр}$ $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ −1748 кДж/моль, $H[PtCl_5] \cdot 2H_2O$ −1013 кДж/моль, $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ −2363 кДж/моль); хорошо раств. в воде и ацетоне; получают хлорированием П. при 250–300 °С, разложением $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ при 300 °С. Дихлорид $PtCl_2$ ($\Delta H^0_{обр}$ −107 кДж/моль) существует в двух формах – нерастворимой в воде оливково-зеленой (α) и красноватой (β); разлагается при 580 °С в атмосфере Cl_2; при растворении в слабой соляной к-те образует $H_2[PtCl_4]$, в водных р-рах NH_3 – аммин $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Известны также аддукты типа $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ (т. пл. 160 °С), $PtCl_2 \cdot 2PF_3$ (т. пл. 102 °С); получают $PtCl_2$ хлорированием П. выше 500 °С, разложением $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ при 360–380 °С. Существуют многочисленные хлороплатинаты(IV и II): $M^I_2[PtCl_6]$ и $M^I_2[PtCl_4]$, напр. гексахлорплатинат(IV) аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ – желтые кристаллы; $\Delta H^0_{обр}$ −984,1 кДж/моль; плохо раств. в воде, разлагается при нагр. до металла.

Коричневато-черный тетрабромид $PtBr_4$ ($\Delta H^0_{обр}$ −159 кДж/моль) медленно разлагается при 180 °С; его получают из простых в-в при 150 °С или выпариванием р-ра П. в смеси HNO_3 и HBr. Коричневый дибромид $PtBr_2$ ($\Delta H^0_{обр}$ −100 кДж/моль) разлагается при 250 °С. Коричневато-черный тетраиодид PtI_4 ($\Delta H^0_{обр}$ − 59,4 кДж/моль) разлагается при 130 °С; его получают из простых в-в или осаждают действием KI на р-р H_2PtCl_6. Черный дииодид PtI_2 разлагается при 360 °С.

Серовато-черные сульфид PtS ($\Delta H^0_{обр}$ −83,09 кДж/моль) и дисульфид PtS_2 ($\Delta H^0_{обр}$ −112 кДж/моль, разлагается при 225–250 °С) не раств. в воде и м. б. получены взаимод. П. с S, дисульфид – также осаждением H_2S из р-ров гексахлороплатинатов(IV). Близкими св-вами обладают селенид $PtSe_2$ и теллуриды PtTe и $PtTe_2$.

Сульфаты П. легко гидролизуются, в присут. хлорид-ионов легко переходят в хлориды и хлороплатинаты.

П. в степени окисления +2 и +4 образует многочисл. комплексные соед., по составу близкие к соед. Pd. Наиб. многочисленны соед. $[PtX_4]^{2-}$ и $[PtX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br, I). Получены комплексные соед. Pt^0, напр. $Pt(PF_3)_4$ (т. пл. 15 °С, т. кип. ок. 87 °С). Известны также разл. аммины, разнолигандные комплексы, соед. с орг. лигандами, моно- и полиядерные комплексы и т. д. См. также *Платинаорганические соединения*.

Получение. Шлиховую П., лом или концентраты платиновых металлов растворяют в царской водке, после чего добавляют этанол и сахарный сироп для удаления избытка HNO_3 и восстановления иридия и палладия до Ir^{3+} и Pd^{2+}. Далее осаждают $(NH_4)_2PtCl_6$ действием NH_4Cl, осадок высушивают и прокаливают при постепенном повышении т-ры до 800–1000 °С с получением загрязненной губчатой П. Чистую П. получают растворением этого продукта в царской водке, повторным осаждением и прокаливанием. Губчатую П. переплавляют. При восстановлении солей П. в р-рах образуется мелкодисперсная П.–платиновая чернь. Для получения платиновых покрытий (платинирование) используют фосфатные или *цис*-диамминонитритные электролиты.

Применение. Осн. области применения П., ее сплавов и соед. – автомобилестроение (в развитых странах потребляется от 30 до 65% П.), электротехника и электроника (7–13%), нефтехимия и орг. синтез (7–12%), стекольная и керамич. пром-сть (3–17%), произ-во ювелирных изделий (2–35%). Применение катализаторов дожигания выхлопных газов автомобилей [сплав Pt–Pd (70–30%)] началось в сер. 70-х гг. и быстро расширялось в связи с ужесточением требований к охране атм. воздуха. В электротехнике и электронике П. используют как материал контактов электрич. приборов и печей сопротивления. Так, для контактов высоковольтных реле применяют сплавы П. с Ir и Ru. П. и ее сплавы с Ir и Re в нефтехимии применяют для повышения октанового числа бензина, в орг. синтезе – как катализаторы гидрирования, изомеризации, циклизации, окисления. С помощью таких катализаторов производят, напр., бензол, толуол, ксилол.

П. используют для каталитич. синтеза HNO_3, H_2SO_4, каталитич. очистки H_2. Платиновые катализаторы используют в виде сеток, черней и нанесенными на носители.

В стекольной пром-сти П. с добавками Rh и Ir – осн. конструкц. материал стекловареных печей для произ-ва оптич. стекла. Из сплавов с Rh и Au изготовляют фильеры для получения стекловолокна, а также футеровку для печей, краски для керамики и стекла. П. применяют в качестве материала высокотемпературных термопар и термометров сопротивления, электродов при электролизе, для изготовления лаб. посуды и оборудования, в зубоврачебном деле. Сравнительно новые области применения П. – изготовление катализаторов для топливных элементов, создание противоопухолевых препаратов [*цис*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$], произ-во контейнеров для радиоизотопных генераторов.

В сер. 80-х гг. ежегодная добыча П. в капиталистич. и развивающихся странах составляла 60–75 т, а извлечение из вторичных источников – ок. 5–10 т.

Лит.: Платина, ее сплавы и композиционные материалы, М., 1980. См. также лит. при ст. *Платиновые металлы*.

ПЛАТИНАОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Pt—C. Связь Pt с орг. лигандом может осуществляться по σ- и π-типу. В состав молекулы помимо орг. лигандов обычно входят также фосфины, амины, галогены и др.

Имеино для Pt было получено исторически первое металлоорг. соед.–соль Цейзе $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ (1820).

Многочислеины и изучены П. с. с σ-связью. Для Pt(II) характерны комплексы $[PtL_nR_2]$, $[PtL_n(X)R]$ и $[PtR_4]^{2-}$ с квадратной конфигурацией молекул, для Pt(IV) – $[PtL_nR_4]$, $[Pt(X)R_3]_4$, $[(PR_3)_2Pt(CH_3)_2I_2]$, $[(CH_3)_2PtX_2]_n$, $[PtR_6]^{2-}$ с октаэдрич. конфигурацией молекул [L – нейтр. лиганд, X – галоген). При $R_2 = (CH_2)_n$ образуется металлацикл.

Осн. хим. р-ции σ-комплексов: 1) расщепление связи Pt—C (хим., термич. и фотохим.); 2) для комплексов Pt(II) – р-ции замещения лигандов, внедрения разл. молекул по связи Pt—C, а также внедрение олефинов и ацетиленов по связи Pt—H с образованием σ-производных, напр. $[Pt(PR_3)_2HCl] + C_2H_4 \rightarrow [Pt(PR_3)_2(C_2H_5)Cl]$ ($R = C_2H_5$); 3) для комплексов Pt(IV) – восстановит. элиминирование.

Способы получения σ-комплексов: 1) взаимод. RLi, $RMgX$, $Sn(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_3R$ (R – арил, винил или алкинил) с галогенсодержащими соед. Pt; 2) окислит. присоединение RX к комплексам Pt(0) с образованием комплексов Pt(II) и к комплексам Pt(II) с образованием комплексов Pt(IV); 3) взаимод. солей Pt с углеводородами в определенных условиях.

Известны карбеновые комплексы Pt:

$$PR_3(Cl_2)Pt{=}C\begin{matrix}\nearrow Y\\ \searrow NHR\end{matrix}$$

$$Y = OR', NR'_2$$

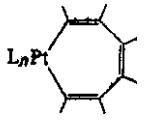
Их получают действием спиртов или вторичных аминов на изонитрильные комплексы $[PtCl_2(PR_3)(CNR)]$. Соед. обладают весьма низкой реакц. способностью.

Карбонильные соед. для Pt значительно менее характерны, чем для большинства др. переходных металлов. Чистый карбонил $Pt(CO)_4$ не получен. Для Pt(0) известны в осн. смешанные карбоилфосфиновые комплексы типа $[Pt(CO)_n(PPh_3)_{4-n}]$ или кластерные карбонилы разных типов, напр. $[Pt(CO)_2]_x$; для Pt(II) – комплексы типов $[Pt(CO)_2X_2]$, $[Pt(CO)X_2]_2$, $[Pt(CO)L_2X]^+$ и $[Pt(CO)X_3]^-$. Хим. св-ва этих соед. мало изучены, для них характерны взаимные переходы при действии фосфинов, CO или при нагревании.

Олефиновые π-комплексы известны для Pt(II) типа соли Цейзе и для Pt(0) типа $[Pt(PR_3)_2(C_2H_4)]$. Структура этих комплексов различна: в производных Pt(0) олефин лежит в плоскости PtL_n, а в производных Pt(II) – перпендикулярно этой плоскости. Наиб. характерные св-ва этих соед.: обмен олефинов, вытеснение олефинов фосфинами, взаимные превращения Pt(0) ⇄ Pt(II) под действием к-т и др. реагентов, а также разл. р-ции в осн. с нуклеофилами без разрыва связи Pt(II)—олефин.

Олефиновые комплексы Pt(0) получают при восстановлении производных Pt(II) в присут. олефинов, а также замещением др. лигандов в соед. Pt(0) на олефин, напр. в $Pt(PR_3)_4$. Олефиновые комплексы Pt(II) получают взаимод. солей Pt(II) с олефинами в водных, реже неводных р-рах, а также при р-ции K_2PtCl_6 или Na_2PtCl_4 со спиртами. В последнем случае одновременно Pt(IV) восстанавливается до Pt(II) или часть Pt(II) до Pt(0).

Ацетиленовые π-комплексы также известны для Pt(0) и Pt(II). Во мн. отношениях они аналогичны олефиновым производным. Типы этих соед.: для Pt(0) – $[Pt(PPh_3)_2(RC{\equiv}CR)]$, для Pt(II) – $M[Pt(RC{\equiv}CR)Cl_3]$ (M = K, Na, NH_4), $[Pt(RC{\equiv}CR)Cl_2]_2$ и $[Pt(RC{\equiv}CR)LCl_2]$ (L = амин). Осн. хим. р-ции: 1) замещение ацетилена др. ацетиленами или *n*-донорами, а для комплексов Pt(0) также р-ции с избытком ацетилена, приводящие, напр., к металлациклам (ф-ла I); 2) р-ции с электрофилами, сопровождающиеся одноврем. образованием σ-винильных или σ-ацетиленидных комплексов Pt(II), напр.:



I

$$[Pt(L)_2(CF_3C{\equiv}CCF_3)] + HgX_2 \xrightarrow[(L = PCH_3Ph_2)]{} \rightarrow [Pt(L)_2\{CF_3C{=}C(X)CF_3\}]X$$

$$[Pt(PPh_3)_2(HC{\equiv}CR)] + HC{\equiv}CR \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(C{\equiv}CR)_2] + H_2$$

3) перегруппировка в σ-винильные комплексы Pt(II), для комплексов Pt(0) с одноврем. окислением, напр.:

$$[Pt(CH_3)(L)_2(RC{\equiv}CR)]PF_6 + CH_3OH \rightarrow [Pt(CH_3)(L)_2(RC{=}CR)(OCH_3)]HPF_6$$

$[L = P(CH_3)_2Ph]$

4) для комплексов Pt(II) – обмен других, гл. обр. *транс*-лигандов.

π-Аллильные комплексы известны только для Pt(II). Осн. типы: $[PtLCl]_2$, $[PtLCl]_4$, $[PtL_2]$, $[PtL(PR_3)_2]^+$ ($L = \eta^3$-аллил). Аллильный лиганд в этих комплексах находится в плоскости, почти перпендикулярной плоскости PtL_n. Это весьма устойчивые соед. Их осн. хим. р-ции: 1) взаимод. с фосфинами, приводящее к σ-аллильным производным; 2) действие нуклеофилов с образованием орг. соед., содержащих аллильную группу, напр.:

$$[Pt(PPh_3)_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)]Cl + RCO\bar{C}HCOCH_3 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2CH(COR)COCH_3$$

Аллил может отщепляться от комплексов также под действием HCl или H_2; 3) р-ции с CO или SO_2 с образованием σ-комплексов соотв. типа $[Pt(L_n)COCH{=}CHCH_3]$ и $[Pt(L_n)SO_2CH{=}CHCH_3]$.

Диеновые и циклобутадиеновые комплексы для Pt мало характерны.

π-Циклопентадиенильные комплексы известны для Pt(II) и Pt(IV). Для первых молекула имеет вид $[PtL(PPh_3)X]$ (X = Hal, Ph), $[PtL(PPh_3)X]^+$ (X = CO, C_2H_4), $[PtL(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$, для вторых – $[PtL(CH_3)_3]$ и $[PtL_2Br_3]^{3+}$ ($L = \eta^5\text{-}C_5H_5$). Хим. св-ва этих комплексов изучены мало, наиб. изучены р-ции, происходящие с расщеплением связи Pt—C_5H_5 или с обменом др. лигандов. Получают эти комплексы действием C_5H_5M (M = Li, Na, Tl и др.) на $PtCl_2$ или галогенсодержащие орг. производные Pt.

Ми. олефиновые комплексы Pt(II) – эффективные катализаторы гидрирования, гидросилилирования, изомеризации и полимеризации олефинов. Нек-рые ацетиленовые комплексы Pt(II) – катализаторы полимеризации ацетиленов.

Лит. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1978, с. 627–736; Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G. Wilkinson, v. 6, N. Y., 1982, p. 471–762.

В. С. Кагановнч

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ (платиноиды), семейство из 6 хим. элементов VIII гр. периодич. системы, включающее *рутений* (ат. н. 44), *родий* (45), *палладий* (46), *осмий* (76), *иридий* (77), *платину* (78). Вместе с Au и Ag составляют группу благородных металлов. Подразделяются на легкие (Ru–Pd) и тяжелые (Os–Pt).

Распространенность в природе и природные источники. Содержание П. м. в земной коре (% по массе): Pt $5\cdot10^{-7}$, Pd $1\cdot10^{-6}$, Ir $1\cdot10^{-7}$, Rh $1\cdot10^{-7}$, Os $5\cdot10^{-6}$, Ru $5\cdot10^{-7}$ (по Виноградову). Руды П. м. бывают коренные и россыпные, а по составу – собственно платиновые и комплексные (мн. коренные месторождения медных и медно-никелевых сульфидных руд, россыпные месторождения Au с Pt, а также Au с осмистым Ir). Известно более 100 минералов П. м., они бывают двух типов. В россыпях встречаются самородные Pd и Pt и разл. сплавы, в т. ч. с другими П. м., Fe, реже – с Au (содержат также и др. металлы), напр. палладиевая платина, железистая платина (Pt, Fe), изоферроплатина Pt_3Fe, платинистый палладий, осмистый иридий, прилиевая платина Pt_4Ir_2Fe, платинистый иридий Ir_4Pt, осмистый иридий Ir_2Os, ауроосмид (Ir, Os, Au) и др. Минералы второго типа – разл. соединения П. м. с S, Fe, As, Bi, Pb, напр. сперрилит $PtAs_2$, куперит PtS, брэггит (Pt, Pd, Ni)S, стибиопалладинит Pd_3Sb, лаурит RuS_2, холлингуорсит (Rh, Pt, Pd, Ir)$(AsS)_2$ и др. Минералы этого типа встречаются в виде твердых р-ров в медно-никелевых сульфидных рудах, являющихся осн. пром. источником П. м. На долю вторичных источников П. м. (лом, отработанные катализаторы и др.) приходится от 10 до 33% ежегодного мирового произ-ва этих металлов. Нек-рые изотопы Pd, Ru и Rh накапливаются в продуктах деления U и Pu в ядерных реакторах.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Показатель	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Конфигурация внеш. электронных оболочек атома M^0	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
Атомный и ионный радиусы*, нм						
M^0	0,134	0,1342	0,137	0,135	0,135	0,138
M^{4+}	0,076	0,074	0,076	0,077	0,077	0,077
Т. пл., °С	2334	1963	1554	3027	2447	1769
Т. кип., °С	4077	3727	2937	5027	~4380	~3800
Плотн., г/см³	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45
C_p^0, Дж/(моль·К)	24,0	24,95	25,8	24,7	25,1	25,85
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	28,56	31,48	37,65	32,6	35,54	41,6
$\Delta H_{пл}^{0*}$, кДж/моль	38,3	21,53	16,7	31,8	26	20
$\Delta H_{исп}^{0*}$, кДж/моль	647,4	495,3	353	747,4	667,8	510

* Ионные радиусы даны по Шеннону при координац. числе 6.
** $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ приведены при т-рах соотв. плавления и кипения.

Мировые прогнозные ресурсы П. м. (без социалистич. стран) оцениваются в 75 050 т (1985), в т. ч. в ЮАР 62000, США 9300, Зимбабве 3100, Канаде 500, Колумбии 150 т. В осн. это запасы Pt (65%) и Pd (30–32%).

Свойства. П. м. – светло-серые или серебристые тугоплавкие, труднолетучие металлы (см. табл.); Rh, Pd, Ir, Pt кристаллизуются в гранецентрир. кубич. решетке, Os и Ru – в гексагональной плотноупакованной. По мех. св-вам П. м. заметно различаются: Pt – мягкая, пластичная, легко вытягивается в тончайшую проволоку и прокатывается в фольгу, почти так же пластичен Pd; Os и Ru – хрупкие, Ir – твердый и прочный.

Наиб. характерные степени окисления для палладия +2, платины +2 и +4, иридия +2 и +3, осмия +4, +6 и +8, родия +3, рутения +3, +4 и +8. П. м. обладают исключительно высокой каталитич. активностью, чаще других как катализаторы используют Pt и Pd. Палладий и в меньшей степени Pt хорошо растворяют H_2, Pd растворяет H_2 лучше всех металлов (до 800 объемов).

П. м. отличаются хим. инертностью, наиб. химически стойка Pt. Палладий раств. в горячих конц. HNO_3 и H_2SO_4, Pt и Pd и в меньшей степени Ru – в царской водке, Ru в присут. окислителей взаимод. с H_2SO_4 и $HClO_4$, Rh медленно реагирует с конц. H_2SO_4, HBr, Pt медленно взаимод. с кипящей H_2SO_4 и горячей HNO_3, медленно раств. в конц.

HBr и HI. Все П. м. раств. в царской водке после сплавления с $KHSO_4$ или спекания с неорг. пероксидами. П. м. взаимод. при нагр. со щелочами в присут. O_2. С O_2 воздуха П. м. образуют тончайшие оксидные пленки на пов-сти: Os при 500–600 °С, Ru выше 450 °С, Pt при 900–1000 °С, Ir и Rh ок. 2000 °С. Os может гореть на воздухе, а HNO_3 окисляется до OsO_4.

Известны сотни простых и тысячи комплексных соединений П. м. В р-рах существуют только комплексные ионы П. м. Устойчивость высоких степеней окисления П. м. в комплексных соед. уменьшается в рядах Ru > Rh > Pd и Os > Ir > Pt. П. м., особенно в низких степенях окисления, представляют собой мягкие льюисовские к-ты по Пирсону; в водных р-рах устойчивость галогенидных комплексов уменьшается в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, а в случае многоатомных лигандов, в т. ч. органических,– в ряду донорных атомов O < N < S ≃ C. Одна из особенностей химии П. м.– кинетич. инертность комплексов этих металлов в р-циях замещения лигандов в координац. сфере. Инертность комплексов в существ. степени зависит от степени окисления П. м. и природы лиганда, но в целом уменьшается в ряду Ir > Rh > Pt > Ru > Os > Pd.

Получение. Способ извлечения и разделения П. м. существенно зависит от типа исходного сырья. Переработка россыпей сводится к добыче песка и его обогащению гравитац. методами. Переработка медно-никелевых сульфидных руд обычно включает операции мех. и флотац. обогащения, пирометаллургич. переработки концентратов и гидрометаллургич. рафинирования (аффинаж).

При переработке медно-никелевых сульфидных руд П. м. концентрируются в разл. полупродуктах произ-ва; большая часть, особенно Pd и Pt, концентрируется в анодных шламах (после электролитич. рафинирования Cu и Ni); из них получают концентраты П. м., к-рые направляют на аффинажные заводы. Схемы аффинажа П. м. включают последоват. операции обработки концентрата хим. реагентами. Напр., для выделения Pd и Pt концентраты П. м. обрабатывают царской водкой. К фильтрату, содержащему Pt, Pd и Au, добавляют $FeSO_4$ и осаждают Au. Из р-ра, содержащего Pd и Pt в виде $[PtCl_6]^{2-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$, добавлением NH_4Cl осаждают $(NH_4)_2[PtCl_6]$, к-рый прокаливают до платиновой губки, затем повторяют растворение в царской водке, осаждение и прокаливание. Р-р, содержащий Pd, обрабатывают водным NH_3 и соляной к-той, при этом осаждается $Pd(NH_3)_2Cl_2$; переосаждение повторяют до получения чистого в-ва, к-рое прокаливают до палладиевой губки. Из оставшегося после обработки царской водкой концентрата, используя последоват. операции сплавления, растворения и осаждения, получают чистые $(NH_4)_3[RhCl_6]$, $(NH_4)_3[RuCl_6]$, $(NH_4)_2[IrCl_6]$, к-рые прокаливают в атмосфере H_2 до Rh, Ru, Ir. В ряде схем аффинажа используют экстракц. методы. Высокочистые П. м. получают методом зонной плавки, вытягиванием монокристаллов из расплава.

Определение. При анализе проб, содержащих от 10^{-6}–10^{-7} до ~10% П. м., часто необходимо предварит. концентрирование и разделение П. м. Чаще всего для этого используются метод пробирной плавки (см. *Пробирный анализ*), сорбц. и экстракц. концентрирование. Метод пробирной плавки основан на высокотемпературном извлечении П. м. расплавленными Pb, Ag, Cu, сплавами Pb с Ag, Cu с Ni, NiS.

При сорбц. методах концентрирования наиб. применение находят сорбенты с комплексообразующими группами. Для разделения П. м. в виде заряженных комплексов с неорг. и орг. лигандами используют хроматографич. методы. Экстракц. методы основаны на избират. извлечении орг. р-рителями из водных р-ров соединений П. м. с экстрагентами. Для концентрирования Ru и Os используют избират. отгонку и экстракцию оксидов MO_4.

Для анализа проб с низким содержанием П. м. (горные породы, руды и продукты их переработки, технол. р-ры, морская вода и рассолы, речная вода, сбросные воды, реактивы) используют нейтронно-активац., атомно-эмиссионный, атомно-абсорбц., рентгенофлуоресцентный, спектрофотометрич. методы анализа. Для сплавов, концентратов П. м., отработанных катализаторов, вторичного сырья П. м. применяют рентгенофлуоресцентный, кулонометрич., атомно-абсорбц., гравиметрич. методы. Примеси благородных и неблагородных металлов в П. м. определяют масс-спектрометрич., атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционными методами.

Применение. П. м. применяют в виде индивидуальных металлов и их сплавов друг с другом, а также с Au, Ag, Co, Cu и др. Сплавы П. м. обладают большей твердостью, прочностью и устойчивостью к коррозии по сравнению с индивидуальными металлами. Осн. области применения П. м. и их сплавов: катализаторы гидрирования, дегидрирования, окисления, дожигания выхлопных газов автомобилей, в топливных элементах; легирующие добавки в сплавах; материалы для высокотемпературных термопар, термометров сопротивления, электрич. печей сопротивления, химически стойкой посуды, электродов, электрич. контактов, мед. инструментов, стеклоплавильных аппаратов; осн. компонентов резистивных и конденсаторных материалов; тугоплавкие припои; компоненты постоянных магнитов (напр., сплав Pt–Co); защитные покрытия на металлах; ювелирная пром-сть.

История открытия П. м. началась в сер. 18 в., когда испанцы в Южной Америке обнаружили, что при промывке песка вместе с золотом отмывались тяжелые серебристые песчинки, к-рых иногда было больше золота. Такой «песок» загрязнял золото, т. к. по внеш. виду он напоминал серебро и в то же время был полностью «бесполезен», его уничижительно назвали серебришком (plata – по-испански серебро). Однако послед. исследование образцов «тяжелого песка» позволило выделить пять новых элементов. На рубеже 18 и 19 вв. в Великобритании (У. Волластон, С. Теннант), России (А. А. Мусин-Пушкин) и Франции (Л. Воклен, А. Фуркруа) разработаны методы получения ковкой платины, в 1803 Волластон получил Pd, в 1804 он же выделил Rh, а Теннант – Ir и Os. Значительно позднее, в 1844, после четырех лет исследований уральской руды профессор Казанского университета К. К. Клаус выделил новый металл, к-рый он назвал рутением в честь России (ср.-век. лат. Ruthenia – Россия).

Лит.: Аналитическая химия платиновых металлов, М., 1972; Ливингстон С., Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины, пер. с англ., М., 1978; Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник, 2 изд., М., 1978; Платина, ее сплавы и композиционные материалы, М., 1980; Юделевич И. Г., Старцева Е. А., Атомно-абсорбционное определение благородных металлов, Новосиб., 1981; Благородные металлы. Справочник, М., 1984; Металлургия благородных металлов, 2 изд., М., 1987; Griffith W. R., The chemistry of the rares platinum metals (Os, Ru, Ir and Rh), ed. by A. Cotton, G. Wilkinson, L., 1967. *О. М. Петрухин.*

ПЛАТИФИЛЛИ́Н, см. *Пирролизидиновые алкалоиды.*

ПЛАТФО́РМИНГ, см. *Каталитический риформинг.*

ПЛАЦЕНТА́РНЫЙ ЛАКТОГЕ́Н (хорионический соматомаммотропин, хорсоматомаммотропин), белковый гормон, вырабатываемый специализир. клетками плаценты (обнаружен также в наружном слое поверхностных клеток зародыша). Молекула П. л. представляет собой одну полипептидную цепь, построенную из 191 аминокислотного остатка (мол. м. ок. 22 тыс.) и имеющую 2 связи S—S; ок. 45% полипептидной цепи имеет структуру α-спирали. Из экстрактов плаценты и сыворотки крови беременных женщин выделена димерная форма П. л. (2–25% от общего кол-ва гормона), сохраняющая его биол. активность.

Первичные структуры П. л. и *соматотропина* человека очень близки. Оба гормона различаются лишь 29 аминокислотными остатками. Единств. остаток триптофана в полипептидной цепи П. л. человека занимает положение 86, находясь, как и остаток триптофана в соматотропине, в гидрофобном окружении внутри молекулы. Биол. активность гормона обусловлена N-концевым участком молекулы, в к-рый входит $^2/_3$ аминокислотных остатков. Роль С-концевого участка (141–191), по-видимому, состоит в стабилизации активной конформации молекулы П. л.

В процессе биосинтеза П. л. вначале образуется вместе с N-концевым сигнальным пептидом, к-рый обеспечивает прохождение гормона через цитоплазматич. мембрану эндоплазматич. ретикулума и ферментативным путем отщепляется от П. л. до отделения полипептидной цепи от рибосом.

Физиол. значение П. л. до конца не установлено. Считается, что ему принадлежит существ. роль в развитии молочных желез, стимуляции лактогенеза на его ранней стадии, а также в регуляции углеводного и белкового обмена во время беременности и обеспечении нормального роста плода. В процессе беременности концентрация П. л. в крови постепенно нарастает, достигая максимума в позднем периоде беременности и резко падая тотчас после родов. Биол. активность препаратов П. л. качественно сходна также с активностью гипофизарных гормонов *пролактина* и соматотропина, но проявляется в значительно меньшей степени (напр., его ростостимулирующая активность примерно в 100 раз ниже, чем у соматотропина).

Препараты П. л. получают из плаценты человека и животных. Определение уровня гормона в крови у беременных служит тестом, характеризующим ф-цию плаценты и жизнеспособность плода.

Лит.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 44–93; Sherwood L. M. [a.o.], «Nature New Biol.», 1971, v. 233, № 36, p. 59–61; Hartog M., «Clin. Endocrinol.», 1972, v. 1, № 2, p. 209–18; Niall H. D. [a.o.], «Recent Progr. in Hormone Res.», 1973, v. 29, p. 387–416; Szczesna E., Boime I., «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 1976, v. 73, № 4, p. 1179–83; Russell J. [a.o.], «J. Biol. Chem.», 1981, v. 256, № 1, p. 296–300; Ivanyi J., «Molec. Immunology», 1982, v. 19, № 12, p. 1611–18.

А. А. Булатов.

ПЛЁНКИ ПОЛИМЕ́РНЫЕ, сплошные слои полимеров толщиной, как правило, менее 0,5 мм. Изготовляют гл. обр. из синтетич. полимеров (соответствующие пленки, имеющие наиб. практич. значение, рассмотрены в данной статье). Получают П. п. также из прир. полимеров (напр., белков, НК, целлюлозы; наиб. распространение получили гидратцеллюлозные пленки, из к-рых широко известен целлофан) и искусственных (из простых и сложных эфиров целлюлозы, т. наз. эфироцеллюлозные пленки, напр. ацетатные).

Большое значение приобрели многослойные пленки из синтетич. полимеров, состоящие из двух, трех, пяти и более монослоев разл. природы (одним слоем м. б. фольга, ткань, бумага).

В зависимости от способа и технологии получения П. п. подразделяют на неориентированные (изотропные), слабоориентированные и двухосноориентированные.

Получение. В пром-сти для получения П. п. (монопленок) используют след. методы: 1) экструзия расплава полимера – наиб. экономически выгодный и технологически рациональный способ произ-ва пленок. Этим методом перерабатывают термопластичные полимеры в вязкотекучем состоянии. Полимер в экструдере расплавляется, гомогенизируется, и расплав продавливается через формующую головку. При экструзии через кольцевую головку П. п. получают в виде рукава. Пленочный рукав в вязкотекучем состоянии после выхода из формующей головки подвергают пневматич. раздуву сжатым воздухом и продольной вытяжке тянущими валками (слабоориентированные П. п.). По др. варианту, пленочный рукав предварительно резко охлаждают водой с внутр. и внеш. сторон, после чего осуществляют одновременную двухосную (в продольном и поперечном направлениях) ориентацию в высокоэластич. состоянии (ориентированные П. п.). Через плоскощелевую головку расплав экструдируется на приемный (поливной) барабан, на к-ром охлаждается (неориентированные П. п.), а затем может подвергаться двухосной ориентации – раздельной (сначала вытяжка в продольном, а затем в поперечном направлении) или одновременной. В случае раздельной ориентации продольную вытяжку проводят на валковых установках, поперечную вытяжку, а также одноврем. ориентацию – на спец. раме (клуппной).

Ориентир. пленки для снятия напряжений, возникших при ориентации, повышения степени кристалличности и придания стабильности размеров при повыш. т-рах эксплуатации (для снижения усадки) подвергают термич. обработке (термофиксации) при т-рах на 30–70 °С ниже т-ры плавления полимеров (см. также *Ориентированное состояние полимеров*). Полимеры, обладающие высоким водопоглощением (полиамиды, поликарбоиаты, полиэтилентерефталат), перед экструзией сушат до содержания влаги $\leqslant 0{,}03\%$. Преимущества метода: высокие технологичность и скорость процесса (до 250 м/мин ориентированной пленки).

Методом экструзии П. п. изготовляют, напр., из след. полимеров: полиолефинов – *полиэтилена* высокой и низкой плотности, линейного (мол. м. до $300 \cdot 10^3$, $100 \cdot 10^3$ и $200 \cdot 10^3$ соотв.), *полипропилена* [мол. м. $(440–500) \cdot 10^3$], сополимеров этилена с винилацетатом или виниловым спиртом (мол. м. до $100 \cdot 10^3$); пластифицированного *поливинилхлорида* [мол. м. $(50–75) \cdot 10^3$]; *полиэтилентерефталата* [мол. м. $(23–26) \cdot 10^3$]; линейных алифатич. *полиамидов* (мол. м. не менее $17 \cdot 10^3$), напр. из поли-ε-капроамида, полигексаметиленадипинамида, поли-ω-ундеканамида, полидодеканамида; сополимеров винилиденхлорида (75–90%) с винилхлоридом (мол. м. $100 \cdot 10^3$; см. *Винилиденхлорида сополимеры*); поливинилденфторида (мол. м. $100 \cdot 10^3$; см. *Фторопласты*); блочного *полистирола* (мол. м. $331 \cdot 10^3$); полиамидоимидов, полисульфонов, полиэфирсульфонов и др. термостойких термопластов.

2) Полив р-ра или суспензии (напр., латекса) полимера. Один из старейших пром. способов; включает три последоват. операции: приготовление р-ра (или суспензии) полимера; полив на холодную или нагреваемую полированную пов-сть (бесконечная металлич. лента или барабан); отделение р-рителя. Во мн. случаях для повышения физ.-мех. характеристик и снятия внутр. напряжений П. п. подвергают термич. обработке. Этим способом получают пленки, напр., из поликарбоната (мол. м. $75 \cdot 10^3$), полиарилатов, ацетатов целлюлозы (см. *Целлюлозы эфиры*), поливинилфторида.

П. п. из термостойких гетероциклич. полимеров изготовляют поливом р-ра форполимера с послед. его циклизацией при нагревании. Этим методом получают полиимидные пленки (поли-4,4′-дифениленоксидпиромеллитимидную пленку – поливом р-ра соответствующей полиамидокислоты в ДМФА; см. также *Полиимиды*).

3) Каландрование. П. п. образуется при проходе пластич. массы полимера через ряд зазоров между последовательно расположенными валками. Имеются также приспособления для одно- и двухосной вытяжки пленки, ее термофиксации и др. Каландрованием получают пленки из жесткого и полужесткого ПВХ, ацетатов целлюлозы, *полистирола ударопрочного, полиуретанов*.

4) Строгание, прокатка. Применяются в осн. для изготовления П. п. из неплавких полимеров, напр. из политетрафторэтилена.

5) Сочетание разл. методов. Напр., экструзией и каландрованием получают толстые П. п. (0,2–2,5 мм) из ударопрочного полистирола, АБС-пластика, полипропилена, к-рые подвергают глубокой вытяжке, и П. п. из нек-рых термостойких термопластов.

Многослойные П. п. изготовляют: а) соэкструзией расплавов разл. полимеров через кольцевую или плоскую многоканальную головку (число каналов определяется числом слоев); в формующей головке потоки расплавов соединяются, не перемешиваясь, в результате на выходе из нее получается многослойная П. п.; для улучшения адгезии между разнородными расплавами полимеров м. б. использован синтетич. клей, поступающий в канал формующей головки в виде потока расплава полимера; б) каширование – соединением разл. готовых П. п. между собой или с бумагой, фольгой, тканью при помощи клея-расплава. Процесс наиесения на готовую пленку (или бумагу) слоя расплава др. полимера с послед. охлаждением наз. ламинированием.

Изготовленные П. п. разрезают в соответствии с требуемой шириной в процессе их получения или на спец. резательных машинах и сматывают в рулоны. Для получения высококачественных П. п. технол. линии оснащены толщино-

Табл. 1.–ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Пленки	Толщина, мкм	Плотн., г/см³	$\sigma_{разр}$, МПа	Относит. удлинение, %	Модуль упругости, МПа·10^{-3}	Макс. температура эксплуатации, °С	Морозостойкость, °С	Влагопоглощение за 24 ч, %	Газопроницаемость по O_2, м³/с × × м² × Па × × 10^{-7}	Паропроницаемость (для 25 мкм; 38 °С, 90% H_2O), г/с·м²·10^{-4}
Полиэтиленовые	10–300	0,919–0,965	10–50	100–1000	0,1–1,0	70–120	от –40 до –70	0,01	300–1150	0,5–2,0
Поливинилхлоридные										
жесткие	50–250	1,30–1,45	45–120	5–100	1–2	70	–15	0,1–0,5	120–180	3,0–4,0
мягкие	—	1,25–1,50	14–35	200–500	0,1–0,5	70–90	–60	0,5–1,0	200–300	1,5–4,0
Полипропиленовые	2–400	0,9–0,91	21–280	40–800	1,0–4,0	130	от –15 до –50	0,005	170–270	0,8–1,4
Полиэтилентерефталатные	1–350	1,35–1,40	140–290	60–140	3,4–5,5	130	–60	0,4–0,5	10–15	2,5–3,0
Полиамидные	12–200	1,02–1,15	60–350	60–450	0,6–2,8	120–220	от –30 до –60	1–9	5–60	4,0–8,0
Полиимидные	7,5–125	1,25–1,47	100–400	30–130	3–9	200–250	–60	2,9	—	—
Полистирольные	4–500	1,05	49–80	3–8	2,7–3,7	70	–50	0,04–0,06	236–665	8,0–17,0
Поливинилиденхлоридные	40–150	1,59–1,71	56–140	40–100	1,1–1,2	140	от –15 до –35	0,01	1,4–1,9*	0,1–0,5
Поликарбонатные	2–800	1,2	58–62	85–105	2300	135	–100	0,35	500–700	9,0–10,8
Из сополимера этилена с винилацетатом	15–200	0,915–0,950	10–21	300–700	—	65	–75	0,01	(6–17)·10^2	5–6
Целлофановые	—	1,45	50–130	15–25	1,4–3,1	150 (обугливается)	–15	45–115	40–80	0,6–3,0
Ацетатные	17–250	1,25–1,35	49–105	15–50	2,4–3,1	95	–20	2,5–4,5	200	11–33
Полисульфоновые	25–250	1,24	50–70	60–130	1,8–2,0	150	–60	0,13–0,20	—	—

* Наименьшей газопроницаемостью по O_2 обладает сополимер этилена с виниловым спиртом – (0,3–0,4)·10^{-7} м³/с·м²·Па.

Табл. 2.–ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Пленки	Электрич. прочность при 50 Гц, кВ/мм	ε при 50 Гц и 25 °С	tg δ при 50 Гц и 25 °С	ρ_v, Ом·см	ρ_s, Ом
Полиэтилентерефталатные	120–300	3,0–3,3	(2,5–5)·10^{-3} (от 50 до 1 МГц)	10^{16}–10^{18}	10^{12}–10^{16}
Полипропиленовые	120–600	2,0–2,3	(2–3)·10^{-4}	10^{17}–10^{19}	10^{14}
Полистирольные	200–300	2,4–2,6	(2–3)·10^{-4}	10^{15}–10^{18}	10^{16}
Поликарбонатные	60	2,9–2,99	(0,15–5)·10^{-4}	10^{14}–4·10^{15}	8·10^{12}; 1,2·10^{16}
Полиимидные	210–270	3,0–3,5	(2,5–3)·10^{-3}	10^{14}–10^{17}	10^{16}
Полиамидные	60–80	3,5–3,7	0,012–0,025	(3–8)·10^{14}	10^{8}–10^{10}
Полиэтиленовые	20	2,2–2,3	(1–2)·10^{-4}	10^{14}	10^{14}–10^{16}
Поливинилхлоридные	10–40	3,0–4,5	0,01–0,1	10^{11}–10^{15}	10^{14}
Поливинилиденхлоридные	120–280	7,4–8,5	(5–8)·10^2	10^{10}–10^{13}	10^{14}
Целлофановые	80–100	3,2	1,5·10^{-2}	10^{9}–10^{11}	10^{8}–10^{10}
Ацетатные	200	4,5	2·10^{-2}	10^{16}	10^{12}–10^{14}
Полисульфоновые	200	3,3	2,5·10^{-3}	10^{17}	10^{15}
Полиэфирэфиркетоновые	180	3,3–3,4	(1,3–1,5)·10^{-3}	10^{17}	10^{15}

мерами и системой автоматич. управления с микропроцессорной техникой.

Свойства. П. п.– прозрачные эластичные материалы. Основные физ.-мех. и электрич. св-ва их приведены в табл. 1 и 2. Наиб. уникальным комплексом св-в (высокие диэлектрич. и физ.-мех. св-ва, термостойкость, низкая газопроницаемость) обладают полиэтилентерефталатные пленки. Полистирольные и поликарбонатные пленки отличаются очень хорошими оптич. св-вами, полиамидные, поливинилхлоридные и пленки из сополимера этилена с виниловым спиртом – жиро- и маслостойкостью, газо- и запахонепроницаемостью, полиолефиновые – водо- и хим. стойкостью, полиимидные, полиэфирсульфоновые и полиэфирэфиркетоновые – высокой термо- и радиац. стойкостью.

Многослойные пленки обладают, как правило, комплексом положит. св-в, присущих монопленкам, и не имеют их недостатков (это осн. принцип создания многослойных пленок).

Большое значение приобрели термоусадочные пленки, к-рые под тепловым воздействием сокращаются (усадка), принимая форму упаковываемого или герметизируемого продукта либо изделия. Эффект усадки обеспечивается ориентац. вытяжкой пленки без последующей ее термофиксации. Для термофиксированных пленок из полиэтилентерефталата и полиимидов, неориентиров. пленок из полиэфирсульфонов и полиэфирэфиркетонов характерны безусадочность и высокая стабильность размеров при повышенных т-рах.

П. п. можно сваривать, склеивать, они м. б. окрашены в разл. цвета введением красителя на стадии синтеза полимера или переработки его в пленку (см. также *Крашение пластических масс*).

Применение. В основном П. п. (полиолефиновые, поливинилхлоридные, поливинилиденхлоридные, полиамидные и многослойные) применяют как упаковочный материал для пищ. продуктов (мясных, рыбных полуфабрикатов, сосисок, колбас, вторых блюд, масла, молока, соков и др.), товаров широкого потребления, жидких и сыпучих хим. и нефтехим. товаров, для бытовых целей.

Полистирольные, поликарбонатные, полиэтилентерефталатные, полиимидные, полипропиленовые и полиамидные пленки широко используют для электроизоляции обмоточных и монтажных проводов, кабелей, обмоток трансформаторов, двигателей и др. электрич. машин. Эти П. п. в сочетании с фольгой – диэлектрики для конденсаторов. Перечисленные выше П. п., подвергнутые металлизации (см. *Металлизация полимеров*), применяют в конденсаторах; они служат также световодами, регуляторами солнечной радиации в помещениях.

Полиэтилентерефталатные пленки, кроме того, используют при изготовлении кино-, фото- и рентгеновских пленок, магн. носителей информации, фотоматриц миниатюрных печатных плат, полупроводниковых переключателей, фоторезисторов, для замены кальки и ватмана (матовая плеика), как чертежные пленки в компьютерно управляемых системах черчения. Для этих же целей при т-рах выше 130 °С используют пленки из полиимидов, полифениленсульфидов, полисульфонов.

Полиамидные и полиимидные пленки применяют для автоклавного прессования крупногабаритных деталей, полистирольные – как облицовочный материал для панелей холодильников, прозрачные «окна» в упаковке, полиолефиновые пленки применяют для укрытия теплиц, пропаривания и мульчирования почвы.

Первые пром. пленки были изготовлены из нитратов целлюлозы, а затем из регенерир. целлюлозы (целлофана) в Великобритании (1899). Первые пленки из синтетич. полимеров появились в США (1946; полиэтиленовая пленка). В 1946 были получены и первые образцы пленок из полиэтилентерефталата (Великобритания). В 1946–49 появились и первые машины для экструзии термопластов и формования пленок поливом на барабан и раздувом рукава.

П. п. производят в СССР, США, Японии и странах Западной Европы и выпускают, напр., под след. торговыми названиями: полиэтилентерефталатные – лавсан, майлар, лумиррор, тетерон, эстар, хостафан, мелинекс, терфан; полиэтиленовые – дау, тейлекс, новатекс, хостален, вестолен, лойрен, моплен, элатон, асахи и мн. др.; поливинилхлоридные – коопани, калистрон, сумилайт, фаблон, туттадерма; поливинилиденхлоридные – саран, крайовак, курехален, вестан, иксан; полиамидные – ипплон, дайамирон, бонид, эмблема, рильсан, саданил; полиимидные – кантон, юпилекс; полипропиленовые – торейфан, мирэйфан, треспофан, кацафильм; полистирольные – полифлекс, стилекс, стирофлекс, стирониль; фторопластовые – фторлон, кайнар, тедлар, теслар, тефлон, полифлон, хостафлон; сополимер этилена с винилацетатом – адмер, эвафильм, целофлекс; сополимер этилена с виниловым спиртом – селар-ОН, эвал, эксид; поликарбонатные – лексан, мерлон, пенлайм, юнилон, макролон; термостойкие полиэфирсульфоновые, полиамидоимидные, полиэфирэфиркетоновые – стабар, тальпа, литрекс; полифениленсульфидные – торелина.

Мировое произ-во основных П. п. составляет (без СССР) 14,4 млн. т/год (1986), из них самые крупнотоннажные: полиэтиленовые 10, поливинилхлоридные 1,2, полипропиленовые 0,745, полиэтилентерефталатные 0,730 млн. т/год.

Лит.: Козлов П. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, М., 1965; Такахаси Гисаку, Пленки из полимеров, пер. с япон., Л., 1971; Энциклопедия полимеров, т. 1-2, М., 1974; Левина Т. Г., Кильц К. Ф., Константинов В. Н., Переработка полиэтилентерефталата в пленку, ч. 1, М., 1976; Фридман М. Л., Технология переработки кристаллических полиолефинов, М., 1977; Нелсон У. Е., Технология пластмасс на основе полиамидов, пер. с англ., М., 1979; Катаи Д. Ф., Гуль В. Е., Самарина Л. Д., Многослойные и комбинированные пленочные материалы, М., 1989; Seifrid W., «Kunststoffe», 1985, Bd 75, № 10, S. 773-77; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y., 1987; Briston J. H., Plastics films, 2 ed., Harlow (Essex), 1986.

Э. П. Донцова, Л. Г. Райз, А. М. Чеботарь.

ПЛЕНКООБРАЗОВА́ТЕЛИ (пленкообразующие в-ва), в-ва (обычно олигомеры и полимеры), способные при нанесении на твердые пов-сти образовывать твердые пленки, обладающие высокой адгезией к подложке. Являются основой всех лакокрасочных материалов (*лаков, красок, грунтовок, шпатлевок*).

По происхождению различают природные П. (напр., высыхающие *растительные масла, смолы природные*, гл. обр. канифоль и шеллак) и синтетические П. (алкидные, амино- и феноло-формальд., эпоксидные, полиэфирные, перхлорвиниловые смолы, полиакрилаты и мн. др.). Наиб. значение имеют синтетические П., к-рые обеспечивают получение покрытий, обладающих более стабильными и разнообразными характеристиками, чем природные П. Кроме того, синтетические П. могут придавать покрытиям спец. св-ва, напр. термо- и хим. стойкость, отсутствующие у покрытий из природных П. Синтетические П. почти полностью вытеснили природные; напр., растит. масла применяют преим. в произ-ве алкидных смол, а также как пластифицирующие добавки к синтетическим П., ограниченно – в качестве П.

В основе классификации П. по хим. признакам лежит общепринятая классификация полимерной химии, т. е. различают гомо- и сополимерные, карбо- и гетероцепные П. и т. п. (см. *Высокомолекулярные соединения*).

По реакц. способности П. подразделяют на две группы: 1) превращаемые, или необратимые, – термореактивные, реакционноспособные П., превращающиеся при формировании покрытия (процесс пленкообразования) в *сетчатые полимеры* в результате протекания хим. р-ций под действием нагревания, окисления, УФ, ИК и радиоактивных излучений, катализаторов, отвердителей или др. факторов (см. также *Отверждение*); 2) непревращаемые, или обратимые, – термопластичные, нереакционноспособные П., покрытия из к-рых формируются вследствие испарения р-рителя, при сплавлении частиц порошка. К превращаемым П. относятся реакционноспособные олигомеры (напр., *алкидные смолы, эпоксидные смолы* и *полиэфирные смолы*), растит. масла и *олифы*, к непревращаемым – *целлюлозы эфиры*, сополимеры винилхлорида с винилацетатом и др. мономерами (см. *Поливинилхлорид*), перхлорвиниловые смолы (см. *Поливинилхлорид хлорированный*), нек-рые *полиакрилаты, битумы*. Пленки (покрытия) превращаемых П. в большинстве случаев превосходят пленки непревращаемых П. по мех. прочности, термо- и атмосферостойкости; важное достоинство непревращаемых П. – быстрое высыхание при обычной т-ре.

Перечисленные выше П. нанб. широко используют в пром-сти (кроме растит. масел). Возрастает также применение в качестве П. полиуретанов, кремнийорг. полимеров, фторопластов, хлорир. полиэтилена и др. (см. *Кремнийорганические лаки, Полиуретановые лаки, Фторопластовые лаки, Хлорированные полиэтиленовые лаки, Хлоркаучуковые лаки*). Устаревшими П. считаются растит. масла (быстрое ухудшение св-в покрытия) и нитраты целлюлозы (слишком большой расход р-рителей).

Часто для достижения определенного комплекса св-в лакокрасочные материалы готовят на основе смеси разных П.; напр., в эмалях для автомобилей применяют алкидную и амино-формальд. смолы, в быстросохнущих лаках и эмалях – нитрат целлюлозы и алкидную смолу; противокоррозионные покрытия получаются при сочетании эпоксидной смолы с полиакрилатами, виниловыми полимерами. Расширяется применение т. наз. композиционных П., представляющих собой микрогетерофазные смеси ограниченно совместимых полимеров (олигомеров), напр. эпоксидно-каучуковых, эпоксидно-виниловых.

Применяют П. преим. в виде р-ров в летучих орг. р-рителях, реже – в виде дисперсий в воде или орг. р-рителях и аэродисперсий (см. *Водоэмульсионные краски, Водоразбавляемые лакокрасочные материалы, Порошковые краски*). На пов-сть наносят их разл. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*); толщина покрытий лежит в области 1–300 мкм.

П. должны обладать след. общими св-вами: 1) хорошо смачивать защищаемую пов-сть и легко, равномерно распределяться на ней; 2) не содержать примесей, способных оказать вредное воздействие на защищаемую пов-сть или др. слои покрытия (напр., в-в, вызывающих коррозию металла); 3) высыхать (отверждаться) при комнатной или повышенной (80–300 °С) т-ре за время от 0,5 мин до 24 ч. В красках, грунтовках, шпатлевках (т. наз. пигментированных лакокрасочных материалах) П. должны смачивать пов-сть частиц и предотвращать их слипание и оседание, а после нанесения на пов-сть служить полимерной матрицей, в к-рой прочно закреплены все компоненты покрытия, а сама матрица прочно сцеплена с пов-стью.

Получаемые покрытия для большинства областей применения должны обладать высокой адгезионной прочностью, быть прочными, эластичными, водо-, свето- и химически стойкими, водо-, газо- и паронепроницаемыми, а в ряде случаев обладать спец. св-вами (напр., диэлектрич. и оптич. св-ва, устойчивость к радиац. воздействию). Св-ва П. в большей степени, чем др. компоненты лакокрасочных материалов, предопределяют их эксплуатац. св-ва и области применения.

В отдельных случаях к П. относят неорг. олигомеры и полимеры (жидкие стекла, фосфатные и др.), однако правильнее относить их к вяжущим ср-вам.

Лит.: Энциклопедия полимеров, М., т. 2, 1974, с. 652–58; Охрименко И. С., Верхоланцев В. В., Химия и технология пленкообразующих веществ, Л., 1978; Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г., Химия и технология пленкообразующих веществ, 2 изд., М., 1989

В. В. Верхоланцев.

ПЛЁНОЧНЫЕ АППАРА́ТЫ, устройства, в к-рых жидкость стекает в виде тонкой пленки по стенкам труб или каналов,

соприкасаясь с потоком газа, пара или др. несмешивающейся жидкости либо участвуя в передаче теплоты др. потоку жидкости или газа через твердую стенку. В хим. реакторах иногда используют многослойные (обычно двух- и трехслойные) течения одной жидкостной пленки по другой.

Наиб. распространены: 1) кожухотрубчатые пленочные тепломассообменные аппараты (рис. 1); 2) колонные аппараты с регулярными насадками (см. *Насадочные аппараты*) в виде пакетов из гладких (плоскопараллельные) и гофрир. пластин («зигзаг») или сетки («Зульцер», рулонные, Мультикнит, Стедмана), а также в виде регулярно уложенных мелких элементов (кольца Рашига в укладку, «Импульсекинг») или блоков (щелевые, решетчатые, сотовые); 3) роторные пленочные аппараты с мех. подводом энергии.

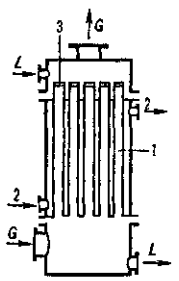


Рис. 1. Кожухотрубчатый пленочный абсорбер: 1 – трубы, по внутр. стенкам к-рых стекает пленка жидкости; 2 – теплоноситель; 3 – распределитель орошения; L и G – соотв. жидкость и газ (пар).

Пленки жидкости и поток газа (пара) в кожухотрубчатых П. а. могут двигаться в противоположном (противоток, рис. 2,*а*) и одном (прямоток, рис. 2, *б*, *в*, *г*) направлении. Гидродинамич. взаимод. фаз слабое, когда толщина и скорость течения пленки не зависят от скорости движения второй фазы (рис. 2, *а*, *б*); сильное взаимод. обычно сопровождается образованием и уносом капель газовым потоком (рис. 2, *в*, *г*). В пределах каждой фазы течение м. б. ламинарным или турбулентным.

Наиб. важные технол. параметры для П. а. – средняя толщина пленки h, характеризующая интенсивность теплопередачи, и потери напора в аппарате Δp_{GL} (в случае абсорбции определяют энергозатраты на процесс, при ректификации влияют на изменение т-ры по высоте колонны). При слабом взаимод. фаз h стекающей пленки жидкости (независимо от относит. направления потоков – противоток, прямоток) для ламинарного режима течения (число Рейнольдса для пленки жидкости $\mathrm{Re}_L < 1600$) определяют по ф-ле Нуссельта:

$$h/\theta = 0{,}908\mathrm{Re}_L^{1/3}, \qquad (1)$$

для турбулентного режима ($\mathrm{Re}_L > 1600$):

$$h/\theta = 0{,}135\mathrm{Re}_L^{7/12}, \qquad (2)$$

где $\mathrm{Re}_L = 4q/\nu_L$; q – линейная плотность орошения, м^3/(м·с); $\nu_L = \mu_L/\rho_L$ – кинематич. вязкость жидкости, м^2/с; μ_L – динамич. вязкость жидкости, Па·с; ρ_L – плотн. жидкости, кг/м^3; $\theta = (\nu_L^2/g)^{1/3}$ – приведенная толщина пленки, м; g – ускорение своб. падения, м/с^2. Величина h принимает значения от десятых долей мм для маловязких жидкостей (типа воды) до неск. мм для вязких жидкостей (типа глицерина) при больших плотностях орошения.

Время пребывания пленки в зоне контакта фаз обычно невелико вследствие высокой скорости течения $u_L = q/h$. П. а. характеризуются также очень низкими перепадами давления:

$$\Delta p_{GL} = \lambda_{GL}\frac{l}{(D-2h)}\cdot\frac{\rho_G(\bar{u}_G \pm u_l)^2}{2}\ \text{Па}, \qquad (3)$$

где λ_{GL} – коэф. гидравлич. сопротивления орошаемой трубы; l – длина трубы, м; D – диаметр трубы, м; ρ_G – плотн. газа, кг/м^3; $\bar{u}_G$ – среднерасходная скорость газа, м/с; u_l – скорость поверхностного слоя пленки жидкости, м/с, к-рая суммируется с $\bar{u}_G$ при противотоке и вычитается из нее при прямотоке. Для гладкой пов-сти пленки при наиб. распространенном в природе и технике турбулентном режиме течения газа справедлива ф-ла Блазиуса:

$$\lambda_{GL} \simeq \lambda_{GL0} = 0{,}316\mathrm{Re}_G^{-0{,}25}, \qquad (4)$$

где λ_{GL0} – коэф. гидравлич. сопротивления для гладкой пленки, $\mathrm{Re}_G = (\bar{u}_G \pm u_l)(D-2h)/\nu_G$, ν_G – кинематич. вязкость газа, м^2/с. Однако уже при $\mathrm{Re}_L \geqslant 20$–$40$ в реальных условиях пов-сть пленки покрывается системой нерегулярных волн, к-рые по амплитуде делятся на крупные (наплывообразные) и мелкие капиллярные волны. Наличие большого числа мелких волн приводит к росту относит. гидравлич. сопротивления $\Lambda = (\lambda_{GL} - \lambda_{GL0})/\lambda_{GL0}$ из-за дополнит. потерь на отрыв потока с гребней волн. Найдено, что

$$\Lambda = 1640\left(\frac{h\alpha}{\lambda_s}\right)^2 - C, \qquad (5)$$

где α – относит. амплитуда мелких волн; λ_s – их длина, м; постоянная $C = 0$ для противотока и $C = 0{,}11$ для инсходящего прямотока.

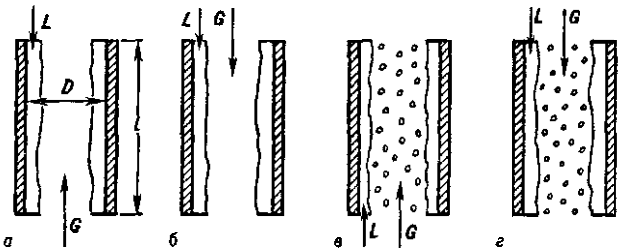


Рис. 2. Типы двухфазных пленочных течений при слабом (*а*, *б*) и сильном (*в*, *г*) гидродинамич. взаимод. фаз: *а* – противоток, $\bar{u}_G < U_0$; *б* – инсходящий прямоток, $\bar{u}_G < U_G^*$; *в* – восходящий прямоток, $\bar{u}_G > U_0$; *г* – инсходящий прямоток, $\bar{u}_G > U_G^*$; D и l – соотв. диаметр и длина трубы, м.

Крупные волны полностью перемешивают приповерхностные слои жидкости и интенсифицируют массообмен в 2–2,5 раза по сравнению с теоретич. расчетом для ламинарной гладкой пленки. Коэф. массоотдачи для пленки жидкости β_L (м/с) м. б. оценен по ф-ле $\beta_L = \sqrt{D_A f_B}$, где D_A – коэф. мол. диффузии распределяемого компонента A (м^2/с), f_B – частота крупных волн (л/с). Для турбулентного течения пленки справедлива теоретич. ф-ла $\beta_L\theta/D_A = 0{,}097K_F^{1/6}\,\mathrm{Re}_L^{5/8}\,\mathrm{Sc}_L^{1/2}$, где $K_F = \mu_L^4 g/\rho_L\sigma^3$ – безразмерный параметр, σ – поверхностное натяжение (Дж/м^2), $\mathrm{Sc}_L = \nu_L/D_A$ – число Шмидта для жидкости.

Массоотдача в газовой (паровой) фазе в области слабого взаимод. при турбулентном режиме течения газа (пара) определяется по аналогии с поверхностным трением газа в орошаемой трубе (аналогия Чилтона–Колборна):

$$\beta_G/(\bar{u}_G \pm u_l) = (\lambda_{GL0}/8)\,\mathrm{Sc}_G^{-2/3}, \qquad (6)$$

где β_G – коэф. массоотдачи для газовой (паровой) фазы, м/с; Sc_G – число Шмидта для газовой фазы.

Предельные нагрузки по жидкости и газу (макс. производительность) противоточных П. а. ограничены «захлебыванием». При скоростях газа в аппарате $\bar{u}_G$, близких к скорости захлебывания U_0, сила трения газа о пов-сть пленки и сила тяжести, действующие на жидкость в противоположных направлениях, становятся соизмеримыми, в результате чего жидкость накапливается и периодически выбрасывается из верх. части аппарата. При $\bar{u}_G > U_0$ газ (пар) под действием силы трения увлекает пленку вверх по стенкам канала, вследствие чего реализуется восходящее пленочное течение (рис. 2,*в*). На практике при $\bar{u}_G = (0{,}8$–$0{,}9)U_0$ скорость газового потока еще не влияет на толщину пленки и может приниматься как рабочая скорость при расчете противоточных аппаратов. Для обеспечения противотока газа и жидкости в целом по многоступенчатой колонне при прямо-

точном характере контакта на отдельной ступени организация потоков усложняется (рис. 3).

Нисходящее прямоточное пленочное течение (рис. 2,*б, г*) не сопровождается захлебыванием. Однако и в этом случае существует критич. скорость газа (пара) U_G^*, характеризующая начало сильного гидродинамич. взаимод. фаз, когда волнообразование, толщина и скорость течения пленки начинают существенно зависеть от скорости газового потока, а с гребней волн срываются капли жидкости. В условиях интенсивного прямоточного (восходящего и нисходящего) течения фаз осн. гидродинамич. параметры пленочного течения и коэф. массо- и теплообмена рассчитывают обычно по полуэмпирич. зависимостям.

В ряде спец. случаев используют кожухотрубчатые П. а. с закрученным двухфазным потоком (вихревые П. а.), отличающиеся от аппаратов со стекающей или восходящей пленкой наличием завихрителей, размещаемых в контактных трубах. Завихрители бывают двух типов – осевые и тангенциальные. Наиб. распространены осевые завихрители в виде скрученной ленты или шнека, к-рые могут устанавливаться внутри контактной орошаемой трубы по всей ее высоте или в виде отдельных вставок.

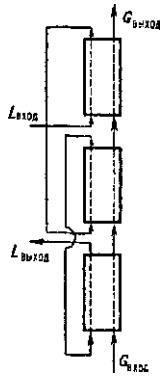


Рис. 3. Схема трехступенчатого пленочного аппарата с восходящим прямотоком фаз на ступенях.

Кожухотрубчатые П. а. применяют как конденсаторы, холодильники, испарители, десорберы, абсорберы, ректификац. колонны и лаб. колонны с орошаемыми стенками, кристаллизац. колонны.

Роторные П. а. можно разделить на две осн. группы. К первой относятся аппараты, в к-рых тепло- и массообмен и хим. превращ. происходят в тонком слое жидкости, создаваемом на внутр. пов-сти неподвижного корпуса с помощью вращающегося лопастного ротора. Ко второй – аппараты, в к-рых процессы переноса осуществляются в тонком слое жидкости, движущейся под действием центробежной силы по внутр. пов-сти вращающихся конусов, цилиндров, спиралей или дисков. К этому же типу относятся аппараты с разбрызгивающим жидкость ротором.

Наиб. распространены роторные лопастные аппараты первой группы, в к-рых лопасть подвижного ротора активно воздействует на пленку жидкости, перемешивая ее. Эти аппараты подразделяются на вертикальные (обычно цилиндрич. формы) и горизонтальные (как правило, конич. формы). Роторы вертикальных цилиндрич. аппаратов (рис. 4) в осн. бывают трех видов: 1) лопасти жестко соединены с валом и имеют постоянный зазор с внутр. пов-стью корпуса (рис. 4,*а*); 2) лопасти крепятся шарнирно, и во время работы зазор между кромкой лопасти и корпусом аппарата устанавливается самопроизвольно (рис. 4,*б*); 3) маятниковые лопасти (рис. 4,*в*); на валу ротора с помощью подвесов установлены лопасти, к-рые при вращении ротора занимают радиальное положение с миним. зазором (0,3–0,5 мм). В аппаратах с перераспределением жидкости по высоте пов-сти тепло-, массообмена иногда используют роторы разбрызгивающего типа (рис. 4,*г*). При вращении ротора перед лопастью образуется турбулентный жидкостной валик, за лопастью остается тонкий слой жидкости, стекающий в ламинарном режиме под действием сил гравитации. С каждым новым приходом лопасти жидкость в этом слое перемешивается, а свободная пов-сть обновляется. Обновляется жидкость и у стенки аппарата.

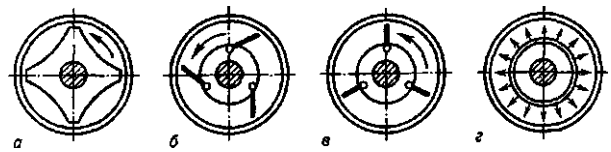


Рис. 4. Роторы вертикальных пленочных аппаратов: *а* – жестко закрепленные лопасти; *б* – шарнирно закрепленные лопасти; *в* – маятниковые лопасти; *г* – разбрызгивающего типа.

Аппараты, работающие благодаря действию центробежной силы, обычно наз. роторными ректификаторами. В аппаратах такого типа ротор часто состоит из набора контактных устройств (ступеней), закрепленных на вращающемся валу. В роторно-спиральной ректификац. колонне каждая ступень представляет собой одно- или многозаходную спираль Архимеда. Жидкость тонкой пленкой течет по внутр. пов-сти вращающейся спирали от центра к периферии. Контактирующий с жидкостью пар (газ) проходит через зазоры между витками спиралей. Жидкость, сбрасываемая с наружных кромок спиралей, попадает в кольцевой сборник, откуда перетекает в расположенную ниже ступень, где процесс повторяется снова. Роторные П. а. используют для работы с высоковязкими жидкостями (до неск. тыс. Па·с), в произ-вах капролактама, формальдегида, мочевины, жирных к-т и спиртов, гликолей, вазелина, желатина, глицерина, силиконовых масел, полимеров и др.

Лит.: Уоллис Г., Одномерные двухфазные течения, пер. с англ., М., 1972; Танапайко Ю. М., Воронцов Е. Г., Методы расчета и исследования пленочных процессов, К., 1975; Коган В. Б., Харисов М. С., Оборудование для разделения смесей под вакуумом, Л., 1976; Олевский В. М., Ручинский В. Р., Роторно-пленочные тепло- и массообменные аппараты, М., 1977; Пленочная тепло- и массообменная аппаратура, под ред. В. М. Олевского, М., 1988. *Н. Н. Кулов.*

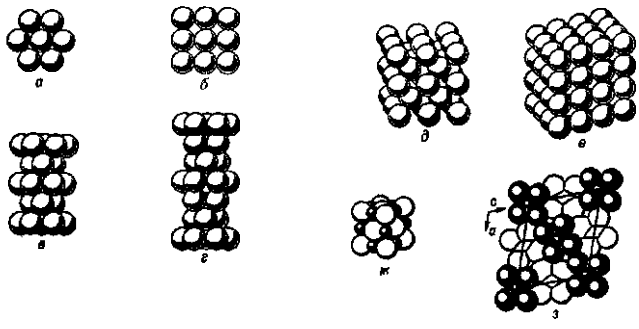
ПЛО́ТНАЯ УПАКО́ВКА атомов и молекул, способ модельного описания *кристаллических структур*. Рассматривают т. наз. шаровые (атомные) упаковки, к-рые характерны для структур многих сравнительно простых по составу неорг. в-в, и мол. упаковки, свойственные *молекулярным кристаллам*.

Шаровые упаковки подразделяются на плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ) и плотные шаровые кладки (ПШК). ПШУ построены из плотнейших слоев, показанных на рис., *а*, ПШК – из тех же слоев или из плотных слоев, показанных на рис., *б*. В ПШУ реализуется плотнейшее наложение слоев, при к-ром каждый шар касается трех слоев соседнего слоя; в итоге каждый шар в ПШУ имеет координац. число 12. Число слоев, приходящихся на период ПШУ, перпендикулярный плоскости слоя, наз. слойностью упаковки. В кристаллах наиб. распространены двуслойная (рис., *в*) и трехслойная (рис., *г*) ПШУ. В ПШК шары располагаются менее компактно и имеют более низкие координац. числа: 8 – в объемноцентрир. кубич. кладке (рис., *д*), 6 – в простой кубич. кладке (рис., *е*).

Очень многие структуры металлов и интерметаллич. соед. построены по принципу ПШУ или ПШК. Так, в кристаллах Mg, Be, Ru, Os и др. реализуется двуслойная ПШУ, в кристаллах Cu, Ag, Au, Ni и др. – трехслойная ПШУ, в La – четырехслойная ПШУ, в α-Fe, Na, K, Ba, Nb, Ta и др. – объемноцентрированная кубич. ПШК, в кристаллах α-Po – простая кубич. ПШК. По закону ПШУ располагаются также атомы в структурах отвердевших благородных газов. В интерметаллиде Cu_3Au атомы Cu и Au совместно образуют трехслойную ПШУ.

Многие бинарные и более сложные структуры описывают в терминах ПШУ и ПШК, при этом считают, что атомы одного сорта располагаются в центрах шаров, образующих упаковку, а атомы др. сорта располагаются в центрах пустот. При этом шары, образующие ПШУ и ПШК, обычно оказываются несколько раздвинутыми (с учетом атомных радиусов). Во всех ПШУ присутствуют пустоты двух типов – тетраэдрические (окруженные по тетраэдру четырьмя шарами) и октаэдрические (окруженные по октаэдру шестью

шарами), причем на каждый шар упаковки приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты. Аналогично рассматривают пустоты в ПШК (напр., в простой кубич. ПШК присутствуют кубич. пустоты – на каждый шар одна пустота). Примеры бинарных структур, описываемых в терминах ПШУ и ПШК: NaCl – трехслойная ПШУ (рис., *ж*), образуемая атомами Cl, где атомы Na занимают все октаэдрич. пустоты; $CdCl_2$ – аналогичная ПШУ, где атомы Cd занимают половину октаэдрич. пустот послойно; CaF_2 – простая кубич. кладка из атомов F, где атомы Ca занимают половину кубич. пустот в шахматном порядке.



Плотные упаковки атомов и молекул в кристаллах: *а* – плотнейший шаровой слой; *б* – плотный шаровой слой; *в* – двуслойная ПШУ; *г* – трехслойная ПШУ; *д* – кубич. объемноцентрир. кладка; *е* – простая кубич. кладка; *ж* – структура NaCl с плотнейшей упаковкой ионов Cl^-, ионы Na^+ – в октаэдрич. пустотах; *з* – упаковка молекул тетраподэтилена.

Согласно принципу П. у. молекул, сформулированному А. И. Китайгородским, молекулы, моделируемые внеш. контуром пересекающихся ван-дер-ваальсовых сфер атомов, в кристаллах «касаются», т. е. не проникают друг в друга и не висят в пустоте. Расстояния между контактирующими атомами соседних молекул обычно отличаются от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов не более чем на 5%. При этом молекулы (рис., *з*) располагаются достаточно плотно (выступ к впадине). Коэф. плотности упаковки $k = zV_{мол}/V_{яч}$, где z – число молекул в ячейке, $V_{мол}$ – объем молекулы, $V_{яч}$ – объем ячейки, близок к 0,7.

Лит. см. при ст. *Кристаллы.*

П. М. Зоркий.

ПЛОТНОМЕ́РЫ, служат для измерения плотности жидкостей, газов и твердых в-в.

Плотность и методы ее определения. Плотность – физ. величина, определяемая для однородного в-ва его массой в единице объема (величина, обратная уд. объему в-ва); плотность неоднородного в-ва – соотношение массы и объема, когда последний стягивается к точке, в к-рой измеряется плотность. Отношение плотностей двух в-в при определенных стандартных физ. условиях паз. относительной плотностью; для жидких и твердых в-в ее измеряют при т-ре t, как правило, по отношению к плотности дистиллиров. воды при 4 °С (d_4^t), для газов – по отношению к плотн. сухого воздуха или водорода при нормальных условиях ($T = 273{,}15$ К, $p = 1{,}01 \cdot 10^5$ Па).

Для сыпучих и пористых твердых в-в различают плотности истинную (масса единицы объема плотного материала, не содержащего пор), кажущуюся (масса единицы объема пористого материала из зерен или гранул) и насыпную (масса единицы объема слоя материала). Одной из важных характеристик кристаллич. в-в служит рентгеновская плотн. (определяют рентгенографически). Она представляет собой отношение массы атомов, находящихся в элементарной ячейке кристалла к.-л. в-ва, к ее объему; выражается в обычных единицах плотности.

Плотность в-в обычно уменьшается с ростом т-ры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. При переходе из одного агрегатного состояния в другое плотность изменяется скачкообразно. Единицей

плотности в Международной системе единиц служит кг/м^3; на практике применяют также след. единицы: г/см^3, г/л, т/м^3 и т. д.

Диапазон значений плотности разных в-в и материалов (кг/м^3) исключительно широк: для жидкостей – от 43,2 (водород при −240 °С) до 13595 (ртуть), газов – от 0,0899 (водород) до 9,81 (радон), твердых тел – от 240 (пробка) до 22610 (осмий) и т. д.

Совокупность методов измерения относит. плотности жидкостей и твердых тел наз. денсиметрией (от лат. densus – плотный, густой и греч. metréō – измеряю). Нек-рые методы денсиметрии применимы также к газам. Иные методы определения их плотности основаны на связи ее с параметрами состояния в-в (напр., плотность идеальных газов м. б. вычислена по *Клапейрона–Менделеева уравнению*) и с зависимостью от плотности протекающих в них процессов (см. ниже).

При расчетах используют т. наз. среднюю плотность тела, определяемую отношением его массы m к объему V, т. е. $\rho = m/V$, а также др. соотношениями.

Выбор, классификация и применение П. Осн. метрологич. и эксплуатац. характеристики, определяющие выбор П.: точность, воспроизводимость, пределы, диапазоны и погрешности измерений, рабочие т-ры и давления, характер и степень воздействия анализируемых в-в на конструкц. материалы и т. п. Стандартная т-ра, при к-рой посредством П. измеряют плотность в-в, равна 20 °С. Для приведения к плотности при этой т-ре плотности, определенной при любой т-ре t, используют ф-лу:

$$\rho_{20}(d_4^{20}) \approx \rho_t(d_4^t)[1 - \beta(20 - t)],$$

где β – средний коэф. объемного теплового расширения.

Относит. плотн. разных в-в при 20 °С и соответствующие температурные поправки находят в справочной литературе по таблицам или номограммам.

Наиб. распространены ручные и автоматич. П. для жидкостей. По принципу действия они делятся на след. осн. группы: поплавковые, массовые, гидростатические, радиоизотопные, вибрационные, ультразвуковые.

Действие поплавковых, или ареометрических, П. основано на законе Архимеда; погрешность приборов этой группы 0,2–2% от диапазона значений плотности, охватываемого шкалой прибора. Массовые П. основаны на непрерывном взвешивании определенных объемов жидкости (пикнометрические, приборы для гидростатич. взвешивания, автоматич. приборы) и имеют погрешность 0,5–1%. С помощью гидростатических П. измеряют давление столба жидкости постоянной высоты; погрешность 2–4%. Действие радиоизотопных П. основано на определении ослабления пучка γ-излучения в результате его поглощения или рассеяния слоем жидкости; погрешность ок. 2%. Вибрационные П. основаны на зависимости резонансной частоты колебаний, возбуждаемых в жидкости, от ее плотности; погрешность $(1\ 2) \cdot 10^{-4}$ г/см^3. В ультразвуковых П. используют зависимость скорости звука в среде от ее плотности; погрешность 2–5%. Существуют П., действие к-рых основано и на др. принципах.

Относит. плотность постоянна для всех химически однородных в-в и р-ров при данной т-ре. Поэтому по значениям плотности, измеренной посредством П., можно судить о наличии примесей в в-вах и о концентрации р-ров. Это позволяет широко применять П. в науч. исследованиях и в разных отраслях народного хозяйства как ср-во для проведения разл. анализов, для контроля технол. процессов и автоматизации управления ими, для правильной организации системы количеств. учета материалов при их приемке, хранении и выдаче и т. д. В данной статье описаны важнейшие типы лаб. и технол. П., используемых в хим. и агрохим. лабораториях, хим. и смежных отраслях пром-сти.

Лабораторные П. Эти приборы предназначены для ручного периодич. измерения относит. плотности в-в гл. обр. ареометрами, пикнометрами и гидростатич. весами.

Ареометры. В соответствии с законом Архимеда масса жидкости, вытесненная плавающим ареометром, равна его массе. Различают ареометры постоянной массы (наиб. распространены) и постоянного объема.

К ареометрам постоянной массы относятся денсиметры (рис. 1,*а*), шкалы к-рых градуируются в единицах плотности, и приборы для определения концентраций р-ров (шкалы градуируются в % по объему или по массе), имеющие спец. названия: лактомеры – измеряют жирность молока, спиртомеры – содержание спирта в воде, сахаромеры – содержание сахара в сиропах и т. д.

При определении плотности ареометрами постоянного объема (рис. 1,*б*) путем изменения массы поплавка достигают его погружения до соответствующей метки. Плотность находят по массе гирь (размещают на тарелке) и ареометра и по объему вытесненной им жидкости. Такие приборы м. б. использованы также для измерения плотности твердых тел.

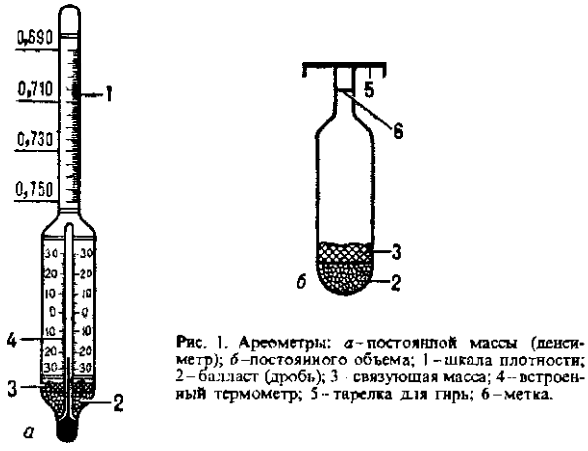


Рис. 1. Ареометры: *а* – постоянной массы (денсиметр); *б* – постоянного объема; 1 – шкала плотности; 2 – балласт (дробь); 3 – связующая масса; 4 – встроенный термометр; 5 – тарелка для гирь; 6 – метка.

Пикнометры. Плотность находят по отношению массы жидкости к ее объему. Последний измеряют по шкале или меткам на сосуде (рис. 2), массу – взвешиванием на аналит. весах. Плотность твердых тел (порошков) измеряют, погружая их в сосуды, наз. волюмометрами (рис. 3), заполненные жидкостью, в к-рой исследуемое в-во не растворяется. Пикнометры спец. формы (шаровидные и др.) применяют также для определения плотности газов.

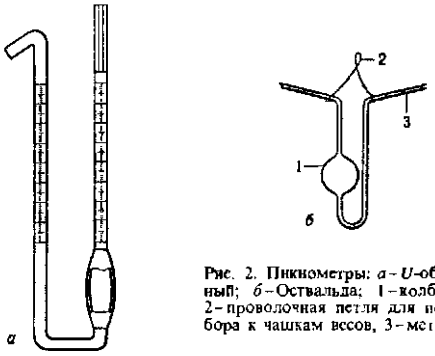


Рис. 2. Пикнометры: *а* – *U*-образный капиллярный; *б* – Оствальда; 1 – колба для жидкости; 2 – проволочная петля для подвешивания прибора к чашкам весов, 3 – метка.

Приборы для гидростатич. взвешивания. Данный метод определения плотности жидкостей и твердых тел также основан на законе Архимеда. Плотность жидкости измеряют, взвешивая в ней к.-л. тело (обычно стеклянный поплавок), масса и объем к-рого известны. Плотность твердого тела определяют его двукратным взвешиванием – сначала в воздухе, а затем в жидкости с известной плотностью

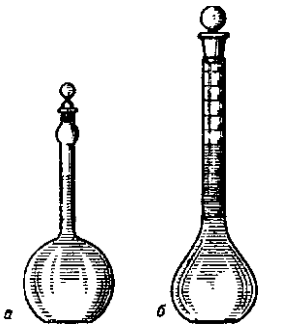


Рис. 3. Волюмометры: *а* – с притертой пробкой; *б* – с градуиров. горлом.

(как правило, в дистиллиров. воде); при первом взвешивании находят массу тела, по разности результатов обоих взвешиваний – его объем. В зависимости от требуемой точности гидростатич. взвешивание проводят на техн., аналит. или образцовых весах (см. *Весы*). При массовых измерениях широко используют менее точные, но более быстродействующие спец. гидростатич. весы, напр. весы Мора, Вестфаля либо их комбинацию (рис. 4).

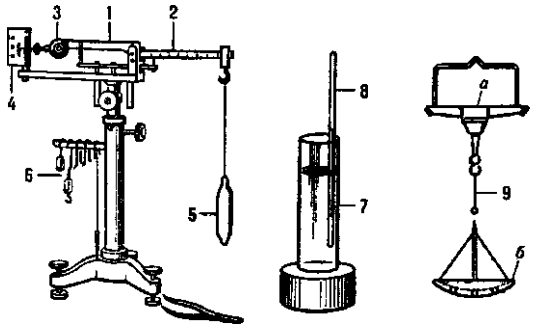


Рис. 4. Гидростатич. весы Мора – Вестфаля: 1 – неравноплечное коромысло; 2, 4 – шкалы соотв. в виде поперечных надрезов для гирь и указателя равновесия; 3 – неподвижный противовес; 5 – стеклянный поплавок; 6 – гиря-рейтеры; 7 – сосуд с жидкостью; 8 – термометр; 9 – двойная чашка для помещения твердых тел (верхняя – *а* – сплошная, нижняя – *б* – с отверстиями, ее погружают в воду).

Плотность вязких жидкостей лучше всего измерять ареометрами или с помощью гидростатич. весов, маловязких – пикнометрами.

Наряду с П. традиц. типов в лаб. практике все чаще применяют приборы (см. ниже), к-рые до последнего времени были распространены только в пром-сти.

Технологические П. Эти приборы представляют собой автоматические П. обычно для непрерывного определения и регулирования плотности в-в в процессах их произ-ва или переработки. Такие П. размещают непосредственно на «потоках», т. е. в контрольных точках на технол. линиях, а также на аппаратах пром. установок.

Автоматич. П. выпускают в виде самостоят. приборов или измерит. комплектов (датчик, блок подготовки пробы, вторичный прибор и т. д.).

Поплавковые приборы. Различают П. с плавающим (рис. 5) и погруженным (рис. 6) в жидкость поплавком. В одном случае глубина его погружения обратно пропорциональна плотности испытуемой жидкости, в другом эта плотность прямо пропорциональна массе поплавка.

Поплавковые П. служат также для определения плотности газов (рис. 7). Оно сводится к непрерывному взвешиванию шара с азотом в камере, заполненной исследуемым газом. Мера его плотности – угол наклона коромысла, перемещение к-рого с помощью магнита передается стрелке прибора.

Массовые приборы. Действие их основано на том, что масса жидкости при неизменном ее объеме прямо пропорциональна плотности. В таком П. с пневматич. пре-

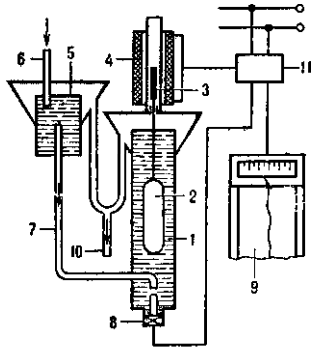


Рис. 5. Плотномер с плавающим поплавком для жидкостей: 1, 5 – основной и переливной сосуды; 2 – поплавок; 3 – сердечник; 4 – катушки; 6, 7, 10 – входная, подводящая и отводящая трубы; 8 – термометр сопротивления; 9 – вторичный прибор; 11 – индукц. мост.

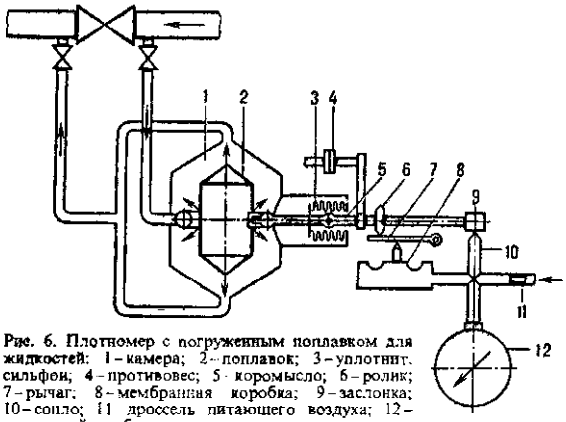


Рис. 6. Плотномер с погруженным поплавком для жидкостей: 1 – камера; 2 – поплавок; 3 – уплотнит. сильфон; 4 – противовес; 5 – коромысло; 6 – ролик; 7 – рычаг; 8 – мембранная коробка; 9 – заслонка; 10 – сопло; 11 дроссель питающего воздуха; 12 – вторичный прибор.

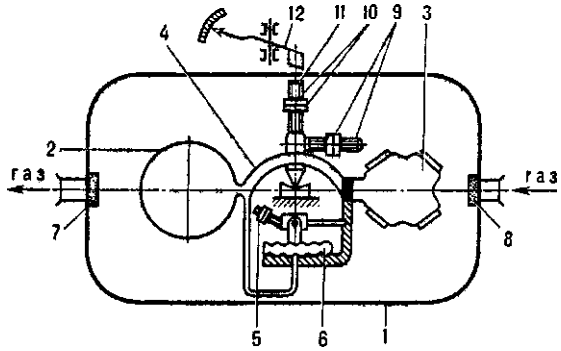


Рис. 7. Поплавковый плотномер для газов: 1 – камера; 2, 3 – герметичный и открытый шары; 4, 9, 10 – коромысло и устройства соотв. для его балансировки и регулировки чувствительности; 5 – груз; 6 – мембранная коробка; 7, 8 – фильтры; 11 – постоянный магнит; 12 – стрелка прибора.

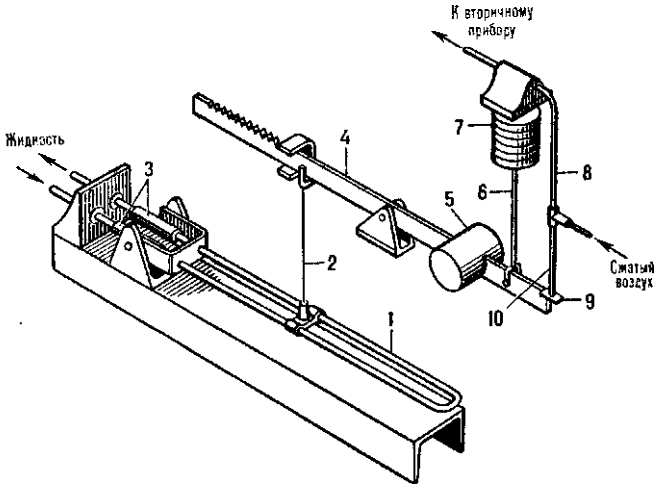


Рис. 8. Массовый плотномер: 1 – *U*-образная трубка; 2, 6 – тяги; 3 – соединит. патрубки; 4 – рычаг; 5 – противовес; 7 – сильфон; 8 – трубка для подачи воздуха; 9 – заслонка; 10 – сопло.

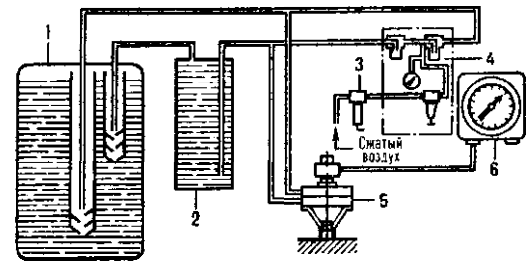


Рис. 9. Пьезометрич. плотномер: 1, 2 – сосуды соотв. с контрольной и сравнительной жидкостями; 3 – фильтр; 4 – измерит. блок с манометром; 5 – дифманометр; 6 – вторичный прибор.

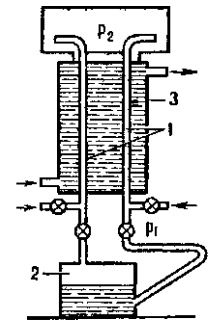


Рис. 10. Гидростатич. плотномер для газов: 1 – трубка; 2 – дифманометр; 3 – термостат.

образователем (рис. 8) непрерывно взвешивается протекающая по трубопроводу жидкость определенного объема. *U*-образная трубка с проходящей через нее контролируемой жидкостью связана рычажной системой с заслонкой. Компенсация перемещения последней осуществляется так же, как показано на рис. 6. Давление воздуха в сильфоне, изменяющееся пропорционально плотности жидкости, определяется по вторичному прибору. Массовые П. применяют обычно для измерения плотности суспензий, а также вязких и содержащих твердые включения жидкостей.

Гидростатические приборы. В этих П. используют линейную зависимость гидростатич. давления от высоты уровня и плотности жидкости. Давление столба жидкости измеряют непосредственно, напр. мембранным манометром, или косвенно – продуванием через жидкость воздуха, давление к-рого пропорционально столбу жидкости (пьезометрический П., рис. 9). Чтобы исключить влияние колебаний т-ры и уровня жидкости, часто применяют дифференц. метод: продувают воздух одновременно через испытуемую и сравнительную жидкости, имеющие одинаковую т-ру (термостатированные), и измеряют возникшую при этом разность давлений дифманометром. Последний снабжен пневмопреобразователем, передающим соответствующий сигнал на вторичный прибор.

В гидростатическом П. для газов (рис. 10) сравниваются давления столбов анализируемого и эталонного газов одинаковой высоты. Перепад давлений, измеряемый дифманометром, пропорционален плотности контролируемого газа.

Радиоизотопные приборы. При прохождении через анализируемую среду ионизирующих излучений интенсивность их изменяется. Ослабление излучений связано

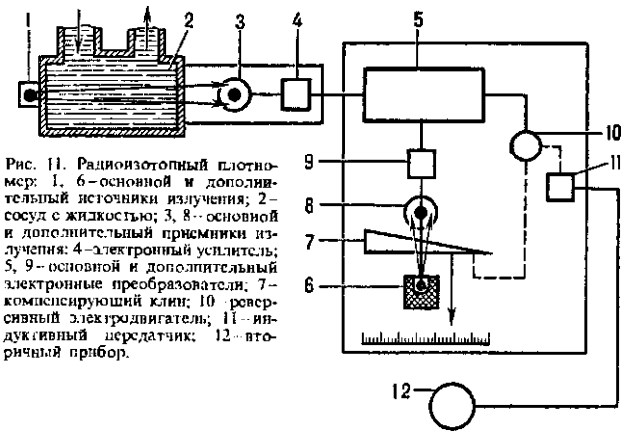


Рис. 11. Радиоизотопный плотномер: 1, 6 – основной и дополнительный источники излучения; 2 – сосуд с жидкостью; 3, 8 – основной и дополнительный приемники излучения; 4 – электронный усилитель; 5, 9 – основной и дополнительный электронные преобразователи; 7 – компенсирующий клин; 10 – реверсивный электродвигатель; 11 – индуктивный передатчик; 12 – вторичный прибор.

функционально с плотностью среды. Наиб. распространены П., использующие γ-излучения (рис. 11). В таком приборе излучение от источника (^{60}Co, ^{137}Cs) проходит через слой жидкости в сосуде и попадает в приемник излучения. Сигнал приемника, являющийся ф-цией измеряемой плотности, усиливается в электронном усилителе и подается в электронный преобразователь, куда поступает также сигнал, формируемый излучением дополнит. радиоизотопного источника, проходящим через поглощающий металлич. клин и дополнит. приемник. В преобразователе вырабатывается сигнал, к-рый функционально связан с разностью поступающих в него сигналов и управляет реверсивным электродвигателем, перемещающим клин до уравнивания входных сигналов (от основного и дополнительного источников излучения). Равновесное перемещение клина связано индукц. передачей с вторичным прибором. Величина перемещения клина пропорциональна изменению плотности жидкости.

Радиоизотопные П. позволяют бесконтактно контролировать и регулировать плотность агрессивных, сильновязких, горячих и находящихся под большим давлением жидкостей, сгущенного молока, сахарных сиропов и др. Эти приборы используют также для определения плотности твердых тел и иногда газов.

Вибрац. приборы. Чувствит. элемент такого П. представляет собой отполированную изнутри металлич. трубку, к-рую помещают непосредственно в потоке анализируемого в-ва. Трубка осциллирует в потоке с помощью электронного устройства. Частота собств. колебаний чувствит. элемента определяется плотностью в-ва (см. также *Вибрационная техника*).

Совр. технологические П. оснащены микропроцессорами и вычислит. блоками (напр., для автоматич. корректировки параметров при изменении внеш. условий). Благодаря этим усовершенствованиям значительно повысились функциональные возможности и улучшились метрологич. и эксплуатац. характеристики технол. П.

Лит.: Кивилис С. Ш., в кн.: Приборостроение и средства автоматики, т. 2, кн. 2, М., 1964, с. 270–77; Глыбин И. П., Автоматические плотномеры, К., 1965; Измерение массы, объема и плотности, М., 1972; Шкатов Е. Ф., Технологические измерения и КИП на предприятиях химической промышленности, М., 1986, с. 234–58; Кузьмин С. Т., Липавский В. Н., Смирнов П. Ф., Промышленные приборы и средства автоматизации в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, М., 1987, с. 61–71.

А. Ф. Гусаков.

ПЛУТО́НИЙ (от назв. планеты Плутон; лат. Plutonium) Pu, искусств. радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 94, ат. м. 244,0642; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известны 15 изотопов с мас. ч. 232–246. Наиб. долгоживущие изотопы – ^{244}Pu ($T_{1/2}$ 8,26·10^7 лет), ^{242}Pu ($T_{1/2}$ 3,76·10^5 лет, поперечное сечение захвата тепловых нейтронов σ 1,9·10^{-27} м^2), ^{239}Pu ($T_{1/2}$ 2,41·10^4 лет, σ 2,71·10^{-26} м^2) и ^{238}Pu ($T_{1/2}$ 87,74 г, σ 5·10^{-26} м^2) – α-излучатели. В природе П. встречается в ничтожных кол-вах в урановых рудах (^{239}Pu); он образуется из U под действием нейтронов, источниками к-рых являются р-ции (α, *n*), протекающие при взаимод. α-частиц с легкими элементами (входящими в состав руд), спонтанное деление ядер U и космич. излучение. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5s^25p^65d^{10}5f^66s^26p^67s^2$; степень окисления от + 3 до + 7, наиб. устойчива + 4; электроотрицательность по Полингу 1,2; атомный радиус 0,160 нм, ионные радиусы Pu^{3+}, Pu^{4+}, Pu^{5+} и Pu^{6+} соотв. 0,0974, 0,0896, 0,087 и 0,081 нм.

Свойства. П. – хрупкий серебристый металл. Существует в шести кристаллич. модификациях (табл. 1); т. пл. 640 °С, т. кип. 3352 °С; рентгеновская плотн. 19,86 г/см^3; C_p^0 32,77 Дж/(моль·К); S_{298}^0 56,46 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким П.: lg *p* (мм рт. ст.) = – 17120/*T* + 4,592 (1210–1620 К); теплопроводность 0,033 Вт/(см·К) (313 К); ρ 145 мкОм·см для α-Pu; парамагнетик, магн. восприимчивость изменяется от 2,52·10^{-6} (при 140 °С, β-Pu) до 2,35·10^{-6} (400 °С, δ-Pu); γ жидкого П. при 640 °С (0,437 – 0,475)·10^{-2} Н/см; ур-ние температурной зависимости вязкости lg η = 672/*T* + 0,037 (920 – 1220 К); при нагр. от 310 °С до 480 °С сжимается.

Компактный П. медленно окисляется на воздухе, порошок и стружка пирофорны; медленно взаимод. с водой, раств. в соляной к-те, $HClO_4$, HBr и H_3PO_4, пассивируется конц. HNO_3, CH_3COOH и H_2SO_4; в р-рах щелочей заметно не растворяется. При 50–300 °С П. взаимод. с H_2, давая гидрид PuH_{2+x} ($x = 0-0,7$) – черные кристаллы с кубич. гранецентрир. решеткой. При избытке H_2 образуется тригидрид PuH_3 – черные кристаллы с гексагон. решеткой (a = 0,378 нм, c = 0,676 нм, пространств. группа $P6_3/mmc$); $\Delta H_{обр}^0$ – 193,2 кДж/моль. Для дигидрида PuH_2 $\Delta H_{обр}^0$ – 156,7 кДж/моль (923 К); ур-ние температурной зависимости давления разложения: lg *p* (мм рт. ст.) = 10,01 – 8156/*T* (400–800 К); выше 400 °С в вакууме разлагается с образованием мелкодисперсного П.; на воздухе быстро окисляется при 150 °С; разлагается соляной и серной к-тами; используют в качестве исходного в-ва для синтеза др. соед. Pu.

При прокаливании оксалата, пероксида и др. соединений П. на воздухе или в атмосфере O_2 при 700–1000 °С получают диоксид PuO_2; ур-ние температурной зависимости давления пара: lg *p* (мм. рт. ст.) = 8,072 – 29240/*T* (2000–2400 К); не раств. в воде и орг. р-рителях, медленно взаимод. с горячей смесью конц. HNO_3 с HF (см. также табл. 2); PuO_2 – весовая форма при определении П., его используют также для приготовления топлива в ядерной энергетике. Сесквиоксид Pu_2O_3 (т. пл. 2085 °С), синтезированный нагреванием PuO_2 и углерода в токе Не при 1625 °С, имеет гексагон. кристаллич. решетку (a = 0,3841 нм, c = 0,5958 нм, пространств. группа $P3m1$); $\Delta H_{обр}^0$ – 1688,6 кДж/моль; Pu_2O_3, полученный восстановлением PuO_2 металлическим П. или гидридом П. при 1500 °С, – кристаллы с кубич. объемноцентрир. решеткой (a = 1,104 нм, пространств. группа $Ia3$, α-форма) или с кубич. гранецентрир. решеткой (a = 0,5409 нм, α′-форма).

Гидраты пероксида $PuO_4 \cdot nH_2O$ (n = 2, 3) образуются при добавлении H_2O_2 к кислым р-рам соединений П.; плохо раств. в воде и орг. р-рителях; при нагр. превращ. в PuO_2. Гидроксид $Pu(OH)_4 \cdot xH_2O$ получают при действии щелочи на р-ры Pu^{4+}; произведение р-римости 7·10^{-56}, р-римость при 25 °С в 1 М р-ре Na_2SO_4 (pH 6,2) 5,9 мг/мл, в 1 М р-ре Na_2CO_3 – 1,572 мг/л, в насыщ. р-ре KCl – 6,92·10^{-6} моль/л.

Гексафторид PuF_6 – т. кип. 62,2 °С; S_{298}^0 220,7 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара: над твердым PuF_6 lg *p* (мм рт. ст.) = – 2095/*T* + 3,499 (273–324,59 К), над жидким – lg *p* (мм рт. ст.) = – 1807,5/*T* – – 1,5340 (324,59 – 350,17 К); сильный фторнирующий агент и окислитель; бурно реагирует с водой; получают действием F_2 на PuF_4 или PuO_2 при 600–700 °С. Тетрафторид PuF_4 – т. кип. 1277 °С; C_p^0 116,36 Дж/(моль·К); S_{298}^0 167,14 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: lg *p* (мм рт. ст.) = 5,58 – 10040/*T* (700–1200 К); плохо раств. в воде и орг. р-рителях; получают нагреванием PuO_2

Табл. 1.–ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ПЛУТОНИЯ

Кристаллич. модификация	Область существования, °С	Сингония	Пространств. группа	Параметры решетки				ΔH перехода, кДж/моль
				a, нм	b, нм	c, нм	угол, град	
α-Pu	до 122	Моноклинная	$P2_1/m$	0,6183	0,4822	1,096	101,79	3,43 (α → β)
β-Pu	122–207	Моноклинная	$I2mc$	0,9284	1,046	0,786	92,13	0,565 (β → γ)
γ-Pu	207–315	Ромбич.	$Fddd$	0,3158	0,5768	1,016	—	0,586 (γ → δ)
δ-Pu	315–457	Кубич.	$Fm3m$	0,4637	—	—	—	0,084 (δ → δ′)
δ′-Pu	457–472	Тетрагон.	$I4/mmm$	0,3327	—	0,4482	—	1,841 (δ′ → ε)
ε-Pu	479–640	Кубич.	$Im3m$	0,3636	—	—	—	2,824 (ε → ж)

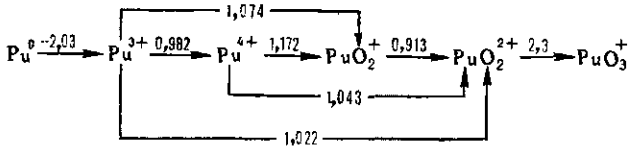
Табл. 2.–ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ ПЛУТОНИЯ

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			Плотн., г/см³	Т пл., °С	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
			a, нм	b, нм	c, нм			
PuO_2	Оливково-зеленый	Кубич.	0,5396	—	—	11,44	2390	−1055,03
PuF_6	Желтовато-коричневый	Ромбич.	—	—	—	—	51,59	−1857
PuF_4	Розовый	Моноклинная	1,259	1,055	0,826	7,0	1037	−1833
PuF_3	Фиолетовый	Гексагон.	0,408	—	0,724	9,32	1426	−1562,2 (0 К)
$PuCl_3$	Изумрудно-зеленый	Гексагон.	0,738	—	0,4238	5,70	765	−960,3
$PuBr_3$	Зеленый	Ромбич.	1,262	0,409	0,913	6,69	681	−741,2
PuI_3	Светло-зеленый	Ромбич.	1,40	0,429	0,990	6,93	770	−541,8
PuOF	Металлич. блеск	Тетрагон.	0,570	—	—	9,76	> 1635	—
PuOCl	Сине-зеленый	Тетрагон.	0,400	—	0,677	8,81	—	−927,1
PuOBr	Темно-зеленый	Тетрагон.	0,401	—	0,7556	9,07	—	−871,5
PuOI	Зеленый	Тетрагон.	0,403	—	0,9151	8,46	—	−794,2
PuS	Золотисто-бронзовый	Кубич.	0,553	—	—	10,60	2350	−364,0
Pu_2S_3 – Pu_3S_4	Черный	Кубич.	0,845	—	—	8,41–9,28	1725	—
Pu_2O_2S	Металлич. блеск	Гексагон.	0,392	—	0,676	9,95	—	—
PuP	Темно-серый	Кубич.	0,566	—	—	9,87	2600	—
PuSi	—	Ромбич.	0,5727	0,7933	0,3847	10,15	1578	—
Pu_2Si_3	Серебристо-серый	Ромбич.	0,3816	0,105	0,409	8,77	1770	—
$PuSi_2$	Серебристый	Тетрагон.	0,396	—	1,372	9,08	1640	−836

или PuF_3 в токе HF и O_2 при 450–600 °С. Трифторид PuF_3, трихлорид $PuCl_3$ (т. кип. 1767 °С) и трибромид $PuBr_3$ синтезируют взаимод. PuO_2 соотв. с безводным HF (при 250–300 °С), HCl (CCl_4 или SCl_2 выше 750 °С) и HBr (при 800 °С), триодид PuI_3 – взаимод. безводного газообразного HI с металлическим П. при 450 °С.

Моносульфид PuS синтезируют восстановлением PuF_3 парами Ba в тигле, изготовленном из BaS, при 1250 °С, действием паров S на металлический П. (стружка) при 300 °С или нагреванием гидридов П. в токе H_2S до 400–600 °С. Сульфид состава Pu_2S_3–Pu_3S_4 получен нагреванием $PuCl_3$ в токе H_2S при 840–916 °С. Известен монофосфид PuP, к-рый образуется при взаимодействии П. с парами P при 650–805 °С. Соединения П. с кремнием – моносилицид PuSi, сесквисилицид Pu_2Si_3 и дисилицид $PuSi_2$ – синтезируют взаимод. PuO_2, PuF_3 или металлического П. соотв. с SiC, Si и $CaSi_2$ при высоких т-рах.

Формальные окислит. потенциалы П. (в В) в 1 М р-ре $HClO_4$:



П. в степени окисления + 7 впервые получили в 1967 Н. Н. Крот и А. Д. Гельман окислением PuO_2^{2+} озоном в щелочной среде. В кислых водных р-рах П. существует в виде ионов Pu^{3+} (для водного р-ра $\Delta H^0_{обр}$ – 591,2 кДж/моль, цвет в р-ре сине-фиолетовый), Pu^{4+} (для водного р-ра $\Delta H^0_{обр}$ – 541,3 кДж/моль, желто-коричневый), PuO_2^+ (для водного р-ра $\Delta H^0_{обр}$ – 923,8 кДж/моль, светло-розовый), PuO_2^{2+} (для водного р-ра $\Delta H^0_{обр}$ – 819,6 кДж/моль, розово-оранжевый). Ионы Pu^{4+} и PuO_2^+ в водных р-рах диспропорционируют:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$$

$$2PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftarrows Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + H_2O$$

Склонность ионов П. к диспропорционированию и комплексообразованию уменьшается в ряду $Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^+$. Pu(IV) можно получить окислением Pu(III) в кислых р-рах ионами $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, VO_3^-, BiO_3^- и Ce^{4+}, а также при восстановлении Pu(VI) ионами Fe^{2+}, I^-, $C_2O_4^{2-}$. Pu(IV) образует полимерные цепи даже в кислых р-рах, скорость полимеризации определяется концентрацией к-ты и П., присутствием др. ионов и т-рой. Pu(VI) можно получить окислением Pu(III) или Pu(IV) в р-рах HNO_3 ионами Ag^{2+}, BiO_3^-, MnO_4^- или $Cr_2O_7^{2-}$ в разб. $HClO_4$, а также действием O_3, Ce^{4+}.

Получение. Наиб. важный в практич. отношении изотоп ^{239}Pu получают в ядерных реакторах при длит. облучении нейтронами прир. или обогащенного U:

$$^{238}U\,(n, \gamma)^{239}U \xrightarrow[23,5\ мин]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2,33\ сут]{\beta^-} {}^{239}Pu$$

При захвате нейтронов ^{239}Pu образуются более тяжелые изотопы П. с мас. ч. 240–242:

$$^{239}Pu(n, \gamma)\,^{240}Pu(n, \gamma)\,^{241}Pu(n, \gamma)\,^{242}Pu$$

Одновременно в результате ядерной р-ции образуется ^{238}Pu:

$$^{238}U\,(n, 2n)^{237}U \xrightarrow[6,8\ сут]{\beta^-} {}^{237}Np\,(n, \gamma)^{238}Np \xrightarrow[2,1\ сут]{\beta^-} {}^{238}Pu$$

Обычно содержание ^{239}Pu в смеси составляет 90–95%, ^{240}Pu – 1–7%, содержание др. изотопов не превышает десятых долей процента. Долгоживущие изотопы ^{242}Pu и ^{244}Pu получают при длит. облучении нейтронами ^{239}Pu. Выход ^{242}Pu составляет неск. десятков процентов, а ^{244}Pu – доли процента от содержания ^{242}Pu. Весовые кол-ва изотопно чистого ^{238}Pu образуются при облучении нейтронами ^{237}Np. Легкие изотопы П. с мас. ч. 232–237 обычно получают на циклотроне при облучении изотопов U α-частицами. Выделение и очистку изотопов П. осуществляют преим. экстрак-

ционными и сорбционными методами. Для пром. произ-ва ^{239}Pu используют пьюрекс-процесс, основанный на экстракции трибутилфосфатом в легком разбавителе. В первом цикле осуществляют совместную очистку Pu и U от продуктов деления, а затем их разделение. Во втором и третьем циклах П. подвергают дальнейшей очистке и концентрированию. Металлический П. получают восстановлением PuF_4 или $PuCl_3$ кальцием или магнием.

Применение. Изотоп ^{239}Pu (наряду с U) используют в качестве ядерного топлива энергетич. реакторов, работающих на тепловых и особенно на быстрых нейтронах, а также при изготовлении ядерного оружия. Критич. масса для ^{239}Pu в виде металла составляет 5,6 кг. Изотоп ^{239}Pu является также исходным в-вом для получения в ядерных реакторах трансплутонисвых элементов. ^{238}Pu применяют в малогабаритных ядерных источниках электрич. тока, используемых в космич. исследованиях, а также в стимуляторах сердечной деятельности человека.

Произ-во П. в капиталистич. странах составляет неск. десятков т в год.

П. высокотоксичен; ПДК для ^{239}Pu в открытых водоемах и в воздухе рабочих помещений составляет соотв. 81,4 и $3{,}3\cdot10^{-5}$ Бк/л.

Впервые П. получили и идентифицировали в 1940 Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди и А. Валь.

Лит.: Плутоний. Справочник, под ред. О. Вика, пер. с англ., М., 1971; Громов Б. В., Савельева В. И., Шевченко В. Б., Химическая технология облученного ядерного топлива, М., 1983; Мефодьева М. П., Крот Н. Н., Соединения трансурановых элементов, М., 1987; Cleveland J. M., The chemistry of plutonium, N.Y., 1970. *Б. Ф. Мясоедов.*

ПЛУТО́НИЯ КАРБИ́ДЫ. Монокарбид PuC_{1-x} (где x – обычно 0,15, при эвтектич. т-ре 630 °С область гомогенности 40–46 ат.% С) – черные кристаллы с гранецентрир. кубич. решеткой типа NaCl ($a = 0{,}4973$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. ~ 1654 °С; плотн. 13,6 г/см^3; C_p^0 47,2 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 52,7 кДж/моль; $\Delta G_{обр}^0$ – 56,9 кДж/моль; S_{298}^0 75,0 Дж/(моль·К); на воздухе медленно окисляется при 200–300 °С; не раств. в воде и орг. р-рителях, легко разлагается разб. к-тами; получают спеканием графита с PuO_2 (при 1300–1400 °С), $PuH_{2,7}$ (800 °С) или металлич. Pu (1000 °С).

Карбид Pu_2C_3 – кристаллы с объемноцентрир. кубич. решеткой ($a = 0{,}8125$ нм, $z = 8$, пространств. группа $I\bar{4}3d$); т. пл. 2050 °С; плотн. 12,70 г/см^3; C_p^0 105,3 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 135,0 кДж/моль; S_{298}^0 127,9 кДж/(моль·К); обладает большей стойкостью к окислению при повыш. т-рах и действию к-т и кипящей воды по сравнению с PuC; получают нагреванием смеси графита с PuO_2 при 1850 °С.

Дикарбид PuC_2 – кристаллы с тетрагон. решеткой (пространств. группа $I4/mmm$); т. пл. 2250 °С; $\Delta H_{обр}^0$ – 24,2 кДж/моль; получают (в смеси с Pu_2C_3) при нагр. в вакууме PuO_2 со стехиометрич. кол-вом С при 2200–2600 °С в течение 5–10 мин. Известен также П. к. Pu_3C_2, к-рый при 575 °С разлагается до PuC и Pu.

Карбиды ^{239}Pu в смеси с карбидом ^{238}U – перспективное топливо для ядерных реакторов. *Б. Ф. Мясоедов.*

ПЛУТО́НИЯ НИТРИ́Д PuN, черные кристаллы с гранецентрир. кубич. решеткой типа NaCl ($a = 0{,}4905$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$; параметр решетки увеличивается со временем под действием собств. α-излучения П. н.); т. пл. 2589 °С (с разл.); плотн. 14,35 г/см^3; C_p^0 50,2 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 298,9 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 273,8 кДж/моль; S_{298}^0 67,7 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления разложения: $\lg p$ (мм рт. ст.) $= 8{,}193 - 29{,}54\cdot10^3/T + 11{,}28\cdot10^{-18}T^5$ (2563–3143 К). Порошкообразный П. н. окисляется на воздухе при комнатной т-ре, полностью превращаясь в PuO_2 через 1–3 сут, плотный – окисляется медленно (0,3% за 30 сут). П. н. медленно гидролизуется холодной водой и быстро – при нагр., образуя PuO_2; легко растворяется в разб. соляной и серной к-тах с образованием соответствующих солей Pu(III); по силе действия на П. н. к-ты м. б. расположены в ряд $HNO_3 > HCl > H_3PO_4 > H_2SO_4 = HF$. Получают PuN взаимод. гидридов Pu с N_2 или NH_3 при 650 °С и давлении 3 кПа. Нитрид ^{239}Pu – перспективное топливо для ядерных реакторов. *Б. Ф. Мясоедов.*

ПЛУРО́НИКИ, то же, что *проксанолы*.

ПНЕ́ВМО- И ГИДРОТРА́НСПОРТ (пневматический и гидравлический транспорт), виды трубопроводного транспорта для перемещения сыпучих материалов (реже – штучных грузов) под действием транспортирующего агента – соотв. газа или жидкости.

В хим., нефтехим., нефтеперерабатывающей и др. отраслях пром-сти наиб. широко используется пневмотранспорт (П.), причем не только для перемещения материалов, но и как составная часть технол. установок для осуществления хим., тепловых, массо- и ионообменных процессов в системах газ – твердое тело. Преимущества П. перед др. видами транспорта – простота, высокая производительность и надежность, возможность полной автоматизации.

Наиб. распространенный транспортирующий агент – воздух, но по технол. соображениям могут использоваться и др. газы, напр. азот – для транспортирования пожаро- и взрывоопасных материалов. Воздействие транспортирующего газа на сыпучий материал м. б. прямым или косвенным. В первом случае транспортирование материалов в трубопроводах и аппаратах осуществляют в потоке газа за счет перепада давления последнего. Во втором случае транспортируемый материал перемещается («течет») по аэрожелобам и аппаратам в псевдоожиженном (аэрируемом) состоянии (см. *Псевдоожижение*) под действием силы тяжести. Сочетание прямого и косвенного воздействия транспортирующего газа на материал используют при П. в плотном слое (когда сыпучая масса с высокой концентрацией твердой фазы перемещается в виде столба, или «пористого поршня»).

Для осуществления П. применяют комплексы устройств – пневматические транспортные (пневмотранспортные) установки периодического или непрерывного действия. Осн. элемент в них – транспортный трубопровод, к-рый м. б. прямым или составленным из колен, располагаться горизонтально, вертикально и наклонно. Он состоит из стальных бесшовных труб с приварными фланцами. Толщина стенок труб колеблется от 1 до 10 мм в зависимости от абразивного действия перемещаемого материала и давления в трубопроводе. Наиб. эрозионному износу от абразивного действия транспортируемых материалов подвергаются колена трубопроводов.

Для характеристики действия пневмотранспортных установок обычно определяют след. показатели: 1) производительность по твердой фазе – масса твердой фазы, переносимая через поперечное сечение трубы в единицу времени. 2) Массовый или объемный расход транспортирующего агента – соотв. масса или объем газа, прошедшего через поперечное сечение трубы в единицу времени. 3) Массовая расходная концентрация μ (в кг/кг) транспортируемого материала, равная отношению массового расхода твердой фазы к массовому расходу газа; различают установки с низкой ($\mu < 4$), средней ($\mu = 4-20$) и высокой ($\mu > 20$) концентрацией частиц материала; при транспортировании материалов в плотных слоях μ может достигать 500–600 кг/кг. 4) Скорость завала – скорость транспортирующего потока, при к-рой наступает завал (т. е. прекращение восходящего движения транспортируемых частиц в вертикальном трубопроводе); связана со скоростью потока, при к-рой частица находится во взвешенном состоянии (т. наз. скоростью витания). 5) Скорости транспортирующего агента и транспортируемого (перемещаемого) материала, равные отношениям соотв. объемных расходов газа и твердой фазы к площади поперечного сечения трубы; скорость транспортирующего газа определяется пористостью (долей объема свободного пространства между частицами в единице объема, занятого слоем материала) и должна превышать скорость завала. Скорость перемещения материала в П. зависит от размера и плотности частиц, концентрации твердой фазы, плотности, вязкости и скорости газа. Скорость транспортирования пылевидных материалов низкой концентрации мо-

жет приближаться к скорости движения газа; при П. в плотном слое скорость транспортирования обычно не превышает 4–7 м/с. 6) Гидравлич. сопротивление – сопротивление движению газа, приводящее к потере мех. энергии потока.

Так как теория П. разработана еще недостаточно, то для определения большинства названных величин используют обобщенные эмпирич. зависимости, полученные в результате обработки эксперим. данных для разл. материалов. Эти зависимости приводятся в спец. литературе.

Конструкция пневмотранспортных установок различается в зависимости от вида перемещаемых объектов и типа воздействия транспортирующего газа. Наиб. распространены установки для перемещения сыпучих материалов, в к-рых используется прямое или косвенное воздействие газа. В первом случае различают установки всасывающие, нагнетательные и всасывающе-нагнетательные, а во втором случае – аэрационные и аэротранспортные.

Во всасывающих установках (рис., *а*) побудитель расхода газа (вентилятор или вакуум-насос) 6 «просасывает» газ через всю систему. Дисперсный материал захватывается потоком газа в заборное устройство (сопло) 1, перемещается по системе трубопроводов 2, выделяется в осадителе (бункер или аппарат) 3 из потока газа. После осадителя газ очищается от пыли в пылеуловителе 5 и сбрасывается в атмосферу. Материал из осадителя выводится через шлюзовые затворы 4. Всасывающие установки удобны тем, что они работают без пылевыделения и способны забирать сыпучий материал из неск. пунктов и передавать его в единый сборник-накопитель. В них используется вакуум (40–90 кПа).

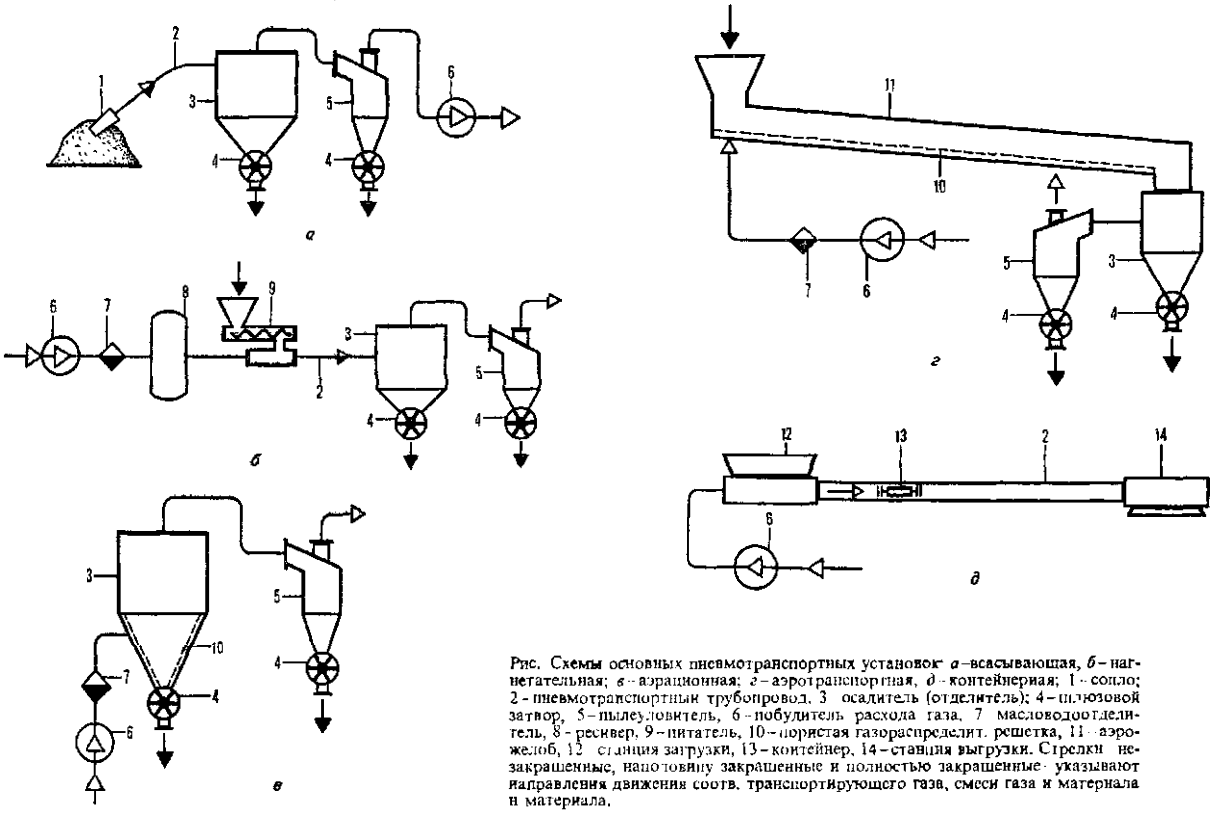


Рис. Схемы основных пневмотранспортных установок: *а* – всасывающая, *б* – нагнетательная; *в* – аэрационная; *г* – аэротранспортная, *д* – контейнерная; 1 – сопло; 2 – пневмотранспортный трубопровод, 3 – осадитель (отделитель); 4 – шлюзовой затвор, 5 – пылеуловитель, 6 – побудитель расхода газа, 7 – масловодоотделитель, 8 – ресивер, 9 – питатель, 10 – пористая газораспределит. решетка, 11 – аэрожелоб, 12 – станция загрузки, 13 – контейнер, 14 – станция выгрузки. Стрелки незакрашенные, наполовину закрашенные и полностью закрашенные указывают направления движения соотв. транспортирующего газа, смеси газа и материала и материала.

В нагнетат. установках (рис., *б*) сжатый компрессором 6 газ через масловодоотделитель 7 поступает в ресивер 8, к-рый предназначен для скапливания газа с целью сглаживания колебаний давления, а также для охлаждения газа и отделения капель масла и влаги. К ресиверу м. б. подключено неск. трубопроводов. Сыпучий материал подается с помощью питателей 9 разл. конструкций, обеспечивающих герметичность ввода материала. После перемещения по трубопроводу 2 материал отделяется от газа в отделителе 3; газ сбрасывается в атмосферу через пылеуловитель 5; материал и пыль выгружаются из пневмотранспортной системы через шлюзовые затворы 4. Сжатый газ, подаваемый компрессором, может переносить материал при высокой концентрации на большие расстояния. Нагнетат. установки удобны тогда, когда материал из одного пункта перемещается в неск. приемных пунктов. Они могут работать при низком (0,15–0,20 МПа), среднем (0,2–0,3 МПа) и высоком (0,3–0,4 МПа) давлении.

Всасывающе-нагнетат. установки сочетают осн. преимущества рассмотренных выше установок. В них используются заборные устройства всасывающего типа, работающие без пылевыделения, а в наиб. протяженном трубопроводе материал переносится под давлением при довольно высоких концентрациях. В небольших установках обе ветви (всасывающая и нагнетающая) могут работать от одного вентилятора.

В аэрационной (рис., *в*) и аэротранспортной (рис., *г*) установках материал перемещается в псевдоожиж. состоянии при высокой концентрации. Состояние псевдоожижения достигается подачей газа под пористую газораспределит. решетку 10.

Менее распространены контейнерные пневмотранспортные установки (рис., *д*) для перемещения спец. контейнеров (тележек или капсул), основанные только на прямом воздействии транспортирующего газа. Через станцию загрузки 12 контейнер 13 подается в транспортный трубопровод 2, и под действием перепада давления перед и за контейнером он перемещается к станции выгрузки 14.

В гидротранспорте (Г.), к-рый используется в хим. произ-вах значит. реже, чем П., транспортирующим агентом служит прим. вода. При этом можно перемещать только те материалы, к-рые с ней не взаимодействуют. Конструкции

узлов и элементов, схемы и методы их расчета для пневмотранспортных и гидротранспортных установок аналогичны. Достоинство Г.– высокая скорость транспортирования больших масс материалов. Осн. недостатки – относит. большой расход воды, необходимость сложных устройств для отделения сыпучего материала от воды. Г. применяют гл. обр. для перемещения больших кол-в тяжелых материалов (напр., песка) в стр-ве.

Лит. Смолдырев А. Е., Гидро- и пневмотранспорт, М., 1975; Разумов И. М., Пневмо- и гидротранспорт в химической промышленности, М., 1979; Голобурдин А. И., Донат Е. В., Пневмотранспорт в резиновой промышленности, М., 1983; Пневмотранспортное оборудование. Справочник, под ред. М. П. Калинушкина, Л., 1986. *В. И. Муштаев, А. С. Тимонин.*

ПНЕВМОФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, см. *Полимерных материалов переработка.*

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ, способность в-ва при адсорбции на границе раздела фаз понижать поверхностное натяжение (межфазное натяжение). Адсорбция Γ в-ва и вызванное ею понижение поверхностного натяжения σ связаны с концентрацией c в-ва в фазе, из к-рой в-во адсорбируется на межфазную пов-сть, ур-нием Гиббса (1876):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial c}, \qquad (1)$$

где R – газовая постоянная, T – абс. т-ра (см. *Адсорбция*). Производная $\partial\sigma/\partial c$ служит мерой способности в-ва понижать поверхностное натяжение на данной межфазной границе и также наз. поверхностной активностью. Обозначается G (в честь Дж. Гиббса), измеряется в Дж·м/моль (гиббсах).

П. а. определяют с помощью изотерм адсорбции, на к-рых можно выделить линейный участок роста Γ с увеличением c и предельное значение Γ_∞, соответствующее насыщению адсорбц. слоя (см. рис.). Согласно ур-нию Ленгмюра, при достаточно малых c линейный участок изотермы м. б. описан ур-нием $\Gamma = \Gamma_\infty c/a$, к-рое совместно с ур-нием Гиббса позволяет вычислить П. а.:

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial c} \equiv G = RT\Gamma_\infty/a \qquad (2)$$

(Γ_∞ и a – эмпирич. постоянные, наз. константами Ленгмюра). Ур-ние Ленгмюра справедливо для пов-стей раздела жидкость – пар и жидкость – жидкость, а также в случаях адсорбции газа на твердых, в т. ч. пористых, телах. Определяемое по этому ур-нию значение П. а. является постоянной величиной для данного в-ва и данной границы раздела фаз.

В случае адсорбции в-ва из р-ра П. а. определяется на основании эмпирич. ур-ния Шишковского (1908):

$$\sigma = \sigma_0 - B\ln(c/A + 1), \qquad (3)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого р-рителя, B – эмпирич. постоянная, практически не зависящая от природы в-ва и равная примерно 0,2 при 293 К, $1/A$ – уд. капиллярная постоянная, характеризующая природу в-ва (см. *Капиллярные явления*). После дифференцирования ур-ние (3) принимает вид:

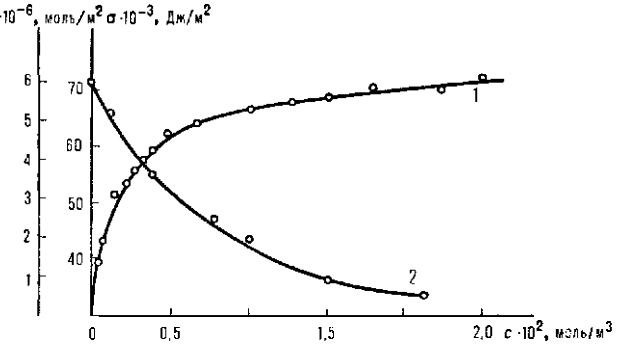
$$-\frac{\partial\sigma}{\partial c} = \frac{B\sigma_0}{A + c}. \qquad (4)$$

Ур-ние Шишковского позволяет определять П. а. данного в-ва более строго, чем ур-ние Ленгмюра, из-за отсутствия концентрац. ограничений. Третьим ур-нием, используемым для определения П. а., является ур-ние изотермы адсорбции Фрумкина (1949):

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_\infty\ln(1 - \Gamma/\Gamma_\infty). \qquad (5)$$

Все три ур-ния – Ленгмюра, Шишковского и Фрумкина – являются частными случаями ур-ния Гиббса (1).

При прочих равных условиях (т-ра, состав р-ра) П. а. в-ва зависит в первую очередь от состава и строения молекул.



Зависимость адсорбции Γ (1) и поверхностного натяжения σ (2) от концентрации c изоамилового спирта при его адсорбции из водного р-ра на границе с воздухом.

Наибольшей П. а. обладают, как показали в 1916–17 И. Ленгмюр и У. Харкинс, в-ва, молекулы к-рых дифильны, т. е. состоят из полярных и неполярных частей. Такие в-ва наз. *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Полярная (гидрофильная) часть молекулы при адсорбции ориентируется в сторону полярной фазы (обычно воды), неполярная часть – углеводородный радикал – выталкивается из полярной фазы, ориентируясь в направлении менее полярной фазы, напр. воздуха, углеводородных или др. орг. жидкостей. Молекулы ПАВ образуют при адсорбц. насыщении как бы двухмерную (мономолекулярной толщины) кристаллич. решетку. Это дает возможность определять размеры и структуру адсорбирующихся молекул и устанавливать их связь с П. а. (см. *Мономолекулярный слой*).

Осн. параметры адсорбц. слоя ПАВ, помимо уже упоминавшейся П. а. Γ_∞, – это S_∞ – площадь, занимаемая одной молекулой, и δ – высота «частокола», образованного неполярными частями молекул. Значение S_∞ зависит от природы границы раздела фаз и равно:

$$S_\infty = 1/\Gamma_\infty \cdot N_A, \qquad (6)$$

где N_A – постоянная Авогадро. Значение δ связано с массой M 1 моля в-ва в адсорбц. слое при насыщении:

$$M = \delta S_\infty N_A d, \qquad (7)$$

где d – плотность в-ва в адсорбц. слое, равная его плотности в чистом состоянии. Из (6) и (7) следует:

$$\delta = \frac{M}{S_\infty N_A d} = \frac{M\Gamma_\infty}{d}. \qquad (8)$$

При адсорбции в-в, относящихся к одному гомологич. ряду, переход от одного члена ряда к следующему изменяет δ на постоянную величину, равную длине звена CH_2. Чем длиннее неполярная часть молекулы, тем сильнее ее склонность к ориентации. По этой причине П. а. ПАВ возрастает с увеличением длины углеводородного радикала. Согласно эмпирич. правилу Дюкло–Траубе, при одинаковой концентрации в р-ре ПАВ его П. а. возрастает в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу CH_2. Это значение подтверждается расчетом изменения работы переноса молекулы ПАВ из объема р-ра на межфазную границу для двух соседних гомологов.

Для р-ров ПАВ в неполярных р-рителях на границе с воздухом, в отличие от водных р-ров, с увеличением длины углеводородного радикала р-римость ПАВ возрастает. При адсорбции из углеводородного р-рителя на границе с водой размер углеводородного радикала практически не влияет на П. а. Напр., для жирных к-т работа адсорбции определяется переносом гл. обр. группы COOH из объема неполярной среды на границу раздела фаз. Аналогично протекает адсорбция жирных к-т из неполярных р-рителей на твердых полярных адсорбентах, напр. силикагеле. С увеличением мол. массы к-ты адсорбция даже уменьшается, т. к. высшие

жирные к-ты лучше растворимы в неполярной среде, чем в воде. Адсорбция ПАВ из воды на неполярных адсорбентах подчиняется правилу Дюкло – Траубе. Отсюда следует, что чем меньше р-римость в-ва в к.-л. среде, тем больше его П. а. на границе с этой средой. Так, П. а. анилина на границе вода – толуол, вычисленная с водной стороны: $G_{H_2O} = -\partial\sigma/\partial c_{H_2O}$, примерно в 7–8 раз выше, чем $G_{тол} = -\partial\sigma/\partial c_{тол}$ из-за различия р-римости анилина в указанных фазах.

С повышением т-ры П. а. любых в-в уменьшается вследствие десорбции.

Лит.: Абрамзон А. А., Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение, 2 изд., Л., 1981; Успехи коллоидной химии, под ред. П. А. Ребиндера и Г. И. Фукса, М., 1973; то же, под ред. Ф. Д. Овчаренко, К., 1983; то же, под ред. И. В. Петрянова-Соколова и К. С. Ахмедова, Ташкент, 1987. *В. П. Тихонов.*

ПОВЕ́РХНОСТНАЯ ЭНЕ́РГИЯ, энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз, избыточная по сравнению с энергией в объеме. При увеличении пов-сти раздела фаз уд. полная П. э. (на единицу пов-сти) ε характеризует увеличение энергии системы. Она равна сумме мех. работы σ образования единицы площади пов-сти и поглощаемой при этом теплоты q. В обратимом изотермич. процессе $\varepsilon = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)$, где T – абс. т-ра, $-\partial\sigma/\partial T$ – уд. поверхностная энтропия (связанная энергия). Обычно, говоря о П. э., имеют в виду уд. свободную П. э. σ. С ростом т-ры вдали от критич. точки σ линейно уменьшается, тогда как ε практически от т-ры не зависит. При приближении к критич. точке различие в св-вах контактирующих фаз сглаживается и П. э. обращается в нуль (см. *Критическое состояние*). Термин «П. э.» применяют обычно для границы твердое тело – газ (пар); если граничащие фазы суть твердое тело и жидкость или две несмешивающиеся жидкости, пользуются термином «межфазная энергия». Уд. свободная П. э. на границе раздела жидкость – газ (пар) наз. *поверхностным натяжением*.

П. э. связана с *межмолекулярным взаимодействием*, т. к. состояние частиц (атомов, молекул) на границе раздела фаз отличается от состояния в объеме фаз вследствие нескомпенсированности силовых полей частиц на пов-сти раздела. Состояние пов-сти и поверхностные силы играют существ. роль в тех случаях, когда пов-сть сильно развита (напр., в высокодисперсных системах), при получении в-ва в виде *тонких пленок*, когда сфера действия приповерхностных сил соизмерима с толщиной пленок, в *капиллярных явлениях*. При образовании (увеличении) пов-сти раздела фаз затрачивается работа против нескомпенсированных сил межчастичного взаимод. на пов-сти. П. э. σ определяется как работа образования единицы площади пов-сти (размерность Дж/м^2) или как сила, приложенная к контуру на пов-сти и препятствующая увеличению пов-сти; тогда ее размерность Н/м. Для жидкостей мол. природы и твердых тел П. э. σ равна: сжиженные инертные газы – единицы мДж/м^2, орг. в-ва – десятки мДж/м^2, в-ва ионной природы – первые сотни мДж/м^2, металлы – от долей Дж/м^2 (легкоплавкие) до неск. Дж/м^2 (тугоплавкие).

Эксперим. измерение П. э. в твердых телах представляет собой трудную задачу из-за медленного (по сравнению с жидкостью) протекания релаксац. процессов и большой диссипации энергии при разрушении и образовании новой пов-сти, что обычно затрудняет проведение этого процесса как изотермического обратимого. Существует неск. методов измерения П. э. твердых тел, из к-рых наиб. достоверные результаты дает метод нулевой ползучести (Таммана – Удина), основанный на наличии у тела вязкой ползучести, т. е. способности при достаточно высокой т-ре медленно течь под действием приложенной силы. Графич. интерполяция величины этой силы к значению, при к-ром вязкая ползучесть уравновешивается поверхностным натяжением σ, позволяет определить П. э. Для упругих тел с хрупким разрушением П. э. можно определить лишь в случаях совершенной спайности, напр. при обратимом расщеплении листочка слюды, путем измерения работы образования пов-сти (метод Обреимова); последний применим также для определения межфазной энергии на границе твердое тело – жидкость.

Кристаллич. тела характеризуются анизотропией П. э.: наименьшей П. э. обладают грани с наиб. плотностью частиц; у граней с большими кристаллографич. индексами П. э. выше, чем у граней с малыми. Особенно велики различия в значениях П. э. разл. граней у слоистых кристаллов – графита, слюды. Межзеренная энергия линейно растет с увеличением угла разориентации сросшихся кристаллов до нек-рого предела, после к-рого она не зависит от угла разориентации. В областях хорошего совпадения узлов кристаллич. решеток контактирующих зерен наблюдается уменьшение межзеренной энергии. Для металлов отношение межзеренной энергии к П. э. достигает 0,3–0,4, для ионных кристаллов – 0,5. Разработаны методы теоретич. расчета П. э. кристаллов с разным типом связи.

П. э. в значит. степени определяет форму кристаллов, работу образования новой фазы, прочность твердых тел, *поверхностные явления*, капиллярные явления, устойчивость *дисперсных систем* и др.

Лит.: Межфазовая граница газ – твердое тело, пер. с англ. под ред. Э. Флада, М., 1970; Миссол В., Поверхностная энергия раздела фаз в металлах, пер. с польск., М., 1978. *Н. В. Перцов*

ПОВЕ́РХНОСТНО-АКТИ́ВНЫЕ ВЕЩЕСТВА́, в-ва, адсорбция к-рых из жидкости на пов-сти раздела с др. фазой (жидкой, твердой или газообразной) приводит к значит. понижению поверхностного натяжения (см. *Поверхностная активность*). В наиб. общем и важном с практич. точки зрения случае адсорбирующиеся молекулы (ионы) ПАВ имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной группы и неполярного углеводородного радикала (дифильные молекулы). Поверхностной активностью в отношении неполярной фазы (газ, углеводородная жидкость, неполярная пов-сть твердого тела) обладает углеводородный радикал, к-рый выталкивается из полярной среды. В водном р-ре ПАВ на границе с воздухом образуется адсорбц. *мономолекулярный слой* с углеводородными радикалами, ориентированными в сторону воздуха. По мере его насыщения молекулы (ионы) ПАВ, уплотняясь в поверхностном слое, располагаются перпендикулярно пов-сти (нормальная ориентация).

Концентрация ПАВ в адсорбц. слое на неск. порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при ничтожно малом содержании в воде (0,01–0,1% по массе) ПАВ могут снижать поверхностное натяжение воды на границе с воздухом с $72{,}8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, т. е. практически до поверхностного натяжения углеводородных жидкостей. Аналогичное явление имеет место на границе водный р-р ПАВ – углеводородная жидкость, что создает предпосылки для образования *эмульсий*.

В зависимости от состояния ПАВ в р-ре условно различают истинно р-римые (молекулярно-диспергированные) и коллоидные ПАВ. Условность такого разделения состоит в том, что одно и то же ПАВ может относиться к обеим группам в зависимости от условий и хим. природы (полярности) р-рителя. Обе группы ПАВ адсорбируются на фазовых границах, т. е. проявляют в р-рах поверхностную активность, в то время как объемные св-ва, связанные с возникновением коллоидной (мицеллярной) фазы, проявляют лишь коллоидные ПАВ. Указанные группы ПАВ отличаются значением безразмерной величины, к-рая наз. гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) и определяется отношением:

$$\lambda = (b + \Psi\nu)/a,$$

где $(b + \Psi\nu)$ – сродство (своб. энергия взаимодействия) неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости (b – безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, Ψ – своб. энергия взаимод. в расчете на одну группу CH_2, ν – число групп CH_2 в углеводородном радикале), a – сродство полярной группы к воде. Для коллоидных ПАВ $(b + \Psi\nu) > b_m$ или $\nu > (b_m - b)/\Psi$, где индексы m соответствуют миним. значениям сродства, при к-ром начинают проявляться коллоидные св-ва ПАВ. Миним. число углеродных атомов в радикале для разных видов коллоидных ПАВ лежит в

пределах 8–12, т.е. коллоидные ПАВ имеют достаточно большой углеводородный радикал. Вместе с тем коллоидные ПАВ должны обладать и истинной р-римостью в воде, т.е. полярность гидрофильной группы также должна быть достаточно высокой. Этому соответствует условие:

$$a \geqslant a_м;\ \lambda \geqslant b_м/a_м.$$

В нач. 60-х гг. 20 в. Д. Девисом была разработана шкала ГЛБ со значениями от 0 до 40. ПАВ с липофильными св-вами имеют низкие значения ГЛБ, с гидрофильными – высокие. Каждой группе атомов, входящей в молекулу ПАВ, приписывается групповое число. При сложении этих чисел получают ГЛБ по ф-ле:

$$\text{ГЛБ} = \Sigma \text{ гидрофильных групповых чисел} + \Sigma \text{ гидрофобных групповых чисел} + 7.$$

Хотя понятие о ГЛБ является достаточно формальным, оно позволяет определять области применения ПАВ. Так, для образования эмульсий вода/масло ГЛБ лежит в пределах 3–6, эмульсий масло/вода – 8–16, для смачивателей – 7–9, для моющих средств – 13–15.

Поверхностная активность ПАВ, относящихся к разным группам, определяется по-разному. Для истинно р-римых ПАВ она равна макс. значению производной $G_{макс} = -\frac{\partial\sigma}{\partial c} = RT\cdot(\Gamma/c)$ и измеряется по начальному участку изотермы адсорбции $\sigma(c)$ при $c \to 0$ (Γ – число молей ПАВ, адсорбированных единицей пов-сти, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра). Для коллоидных ПАВ поверхностная активность $G_{мин} = (\sigma_0 - \sigma_{мин})/c_{мин}$, где σ_0 – поверхностное натяжение чистого р-рителя, $\sigma_{мин}$ – наименьшее (постоянное) значение σ, а $c_{мин}$ – соответствующая этому значению концентрация ПАВ. Дальнейшее введение в р-р ПАВ приводит к увеличению числа мицелл, а концентрация молекулярно-диспергированного ПАВ остается постоянной. Величина $c_{мин}$ – критич. концентрация мицеллообразования (ККМ). Она определяется как концентрация ПАВ, при к-рой в р-ре возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамич. равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяются св-ва р-ра (электропроводность, поверхностное натяжение, вязкость, светорассеяние и т.д., см. *Мицеллообразование*).

Классификация ПАВ. В данной статье описывается классификация, принятая на III Международном конгрессе по ПАВ и рекомендованная Международной организацией по стандартизации (*ISO*) в 1960. Она основана на хим. природе молекул и включает четыре осн. класса ПАВ: анионактивные, катионактивные, неионогенные и амфотерные. Иногда выделяют также высокомол. (полимерные), перфторир. и кремнийорг. ПАВ, однако по хим. природе молекул эти ПАВ м.б. отнесены к одному из вышеперечисл. классов.

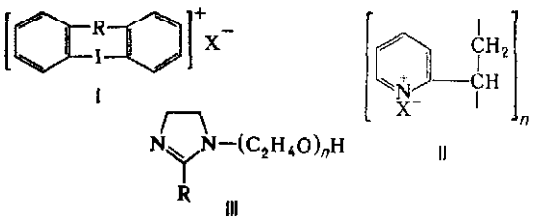
Анионактивные ПАВ содержат в молекуле одну или неск. полярных групп и диссоциируют в водном р-ре с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих их поверхностную активность. Это группы: COOH(M), OSO_2OH(M), SO_3H(M), где M – металл (одно-, двух- или трехвалентный). Гидрофобная часть молекулы обычно представлена предельными или непредельными алифатич. цепями или алкилароматич. радикалами. Выделяют 6 групп анионактивных ПАВ.

1) Производные карбоновых к-т (*мыла*): $RCOOM$, $ROOC(CH_2)_nCOOM$, $RC_6H_4(CH_2)_nCOOM$, $RCH{=}CH{-}(CH_2)_nCOOM$. 2) Первичные и вторичные алкилсульфаты $ROSO_3M$, $R'R''CHOSO_3M$, алкиларилэтилсульфаты $RC_6H_4C_2H_4OSO_3M$, алкилциклогексилэтилсульфаты $RC_6H_{10}C_2H_4OSO_3M$ и т.п. (см. *Авироль*, *Ализариновое масло*, *Алкилсульфаты*). 3) Алкил- и алкилбензолсульфонаты, сульфонаты сложных эфиров моно- и дикарбоновых к-т: RSO_3M, $RC_6H_4SO_3M$, $ROOCCH_2SO_3M$, $ROOCCH_2CH(COOR)SO_3M$ (см. *Алкилбензолсульфонаты*, *Нафталинсульфонаты*, *Сульфонаты*). 4) Сульфо- и карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфоэтоксилаты карбоновых к-т, сульфоэтоксилаты алкилфеноилэтиловых спиртов, диметаллич. соли сульфоянтарной к-ты, соли сульфатов непредельных к-т: $RO(C_2H_4O)_nSO_3M$, $RO(C_2H_4O)_nCH_2COOM$, $RCOO(C_2H_4O)_nSO_3M$, $RC_6H_4(C_2H_4O)_2SO_3M$, $ROOCCH_2CH(COOM)SO_3M$, $RCH(OSO_3M){=}CH(CH_2)_n{-}{-}COOM$. 5) Азотсодержащие ПАВ: амидосульфонаты $RCONR'{-}R''{-}SO_3M$, амиды сульфокарбоновых к-т $RR'NOC{-}R''{-}SO_3M$, амидосульфаты $RCONR'{-}R''{-}OSO_3M$, амидокарбоксилаты $RCO(NH{-}R'{-}CO)_nOM$, в-ва с карбокси- и сульфогруппами $RCONH{-}R{-}OCOR''(SO_3M){-}COOM$. Вместо амидной группы во мн. таких в-вах м.б. также сульфоамидная группа, напр. $RC_6H_4SO_2NHCH_2CH_2SO_3M$. 6) Соли перфторир. карбоновых к-т, перфторир. сульфоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов, перфторир. фосфонаты и др. соединения.

В анионактивных ПАВ катион м.б. не только металлом, но и орг. основанием. Часто это ди- или триэтаноламин. Поверхностная активность начинает проявляться при длине углеводородной гидрофобной цепи C_8 и с увеличением длины цепи увеличивается вплоть до полной потери р-римости ПАВ в воде. В зависимости от структуры промежут. функц. групп и гидрофильности полярной части молекулы длина углеводородной части может доходить до C_{18}. Бензольное ядро соответствует примерно 4 атомам С, перфторированная метиленовая группа CF_2 – примерно 2,5–3 метиленовым группам.

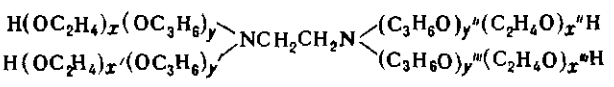
Наиб. распространены алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты. Оптим. поверхностно-активными св-вами обладают первичный додецилсульфат и прямоцепочечный додецилбензолсульфонат. Эти в-ва термически стабильны, малотоксичны ($ЛД_{50}$ 1,5–2 г/кг, белые мыши), не раздражают кожу человека и удовлетворительно подвергаются биол. распаду в водоемах (см. ниже), за исключением алкиларилсульфонатов с разветвленной алкильной цепью. Они хорошо совмещаются с др. ПАВ, проявляя при этом синергизм, порошки их негигроскопичны. Вторичные алкилсульфаты обладают хорошей пенообразующей способностью, но термически неустойчивы и применяются в жидком виде. Вторичные алкилсульфонаты обладают высокой поверхностной активностью, но весьма гигроскопичны. Перспективными являются ПАВ, у к-рых гидрофильная часть состоит из неск. функц. групп. Напр., динатриевые соли сульфоянтарной к-ты обладают хорошими санитарно-гигиенич. св-вами наряду с высокими коллоидно-хим. и технол. показателями при растворении в жесткой воде. ПАВ, содержащие сульфониламидную группу, обладают биол. активностью. Хорошими св-вами обладает также додецилфосфат.

Катионактивными наз. ПАВ, молекулы к-рых диссоциируют в водном р-ре с образованием поверхностно-активного катиона с длинной гидрофобной цепью и аниона – обычно галогенида, иногда аниона серной или фосфорной к-ты. Преобладающими среди катионактивных ПАВ являются азотсодержащие соед.; практич. применение находят и в-ва, не содержащие азот: соед. сульфония $[RR'R''S]^+X^-$ и сульфоксония $[RR'R''SO]^+X^-$, фосфония $[R_3PR']^+X^-$, ареония $[R_3AsR']^+X^-$, иодония (ф-ла I). Азотсодержащие соед. можно разделить на след. осн. группы: 1) амины и их соли $RNR'R''\cdot HX$; 2) моно- и бисчетвертичные аммониевые соед. алифатич. структуры $[RNR'R''R''']^+X^-$, $[RR'_2N{-}R''{-}NR'_2R]^{2+}2X^-$, соед. со смешанной алифатич. и ароматич. структурой $[RR'_2NC_6H_4NR'_2R]^{2+}2X^-$; 3) четвертичные аммониевые соед. с разл. функц. группами в гидрофобной цепи; 4) моно- и бисчетвертичные аммониевые соед. с атомом азота в гетероциклич. кольце. Последняя группа объединяет сотни ПАВ, имеющих пром. значение. Важнейшие из них – соед. пиридина, хинолина, фталазина, бензимидазола, бензотиазола, бензотриазола, производные пирролидина, имидазола, пиперидина, морфолина, пиперазина, бензоксазина и др.; 5) оксиды аминов $RR'R''\overset{+}{N}O^-$ (начато пром. произ-во); 6) полимерные ПАВ (II). Применяют в осн. поливинилпиридинийгалогениды.

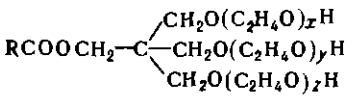


I II

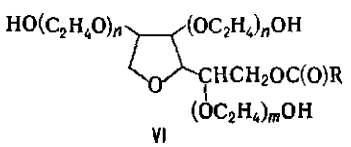
III



IV



V



VI

Катионактивные ПАВ меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионактивные, но они могут взаимод. химически с пов-стью адсорбента, напр. с клеточными белками бактерий, обусловливая бактерицидное действие. Взаимод. полярных групп катионактивных ПАВ с гидроксильными группами волокон целлюлозы приводит к гидрофобизации волокон и импрегнированию тканей.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в воде на ионы. Их р-римость обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и гидроксильных групп, чаще всего полиэтиленгликолевой цепи. По-видимому, при растворении образуются гидраты вследствие образования водородной связи между кислородными атомами полиэтиленгликолевого остатка и молекулами воды. Вследствие разрыва водородной связи при повышении т-ры р-римость неионогенных ПАВ уменьшается, поэтому для них точка помутнения – верх. температурный предел мицеллообразования – является важным показателем. Мн. соед., содержащие подвижной атом Н (к-ты, спирты, фенолы, амины), реагируя с этиленоксидом, образуют неионогенные ПАВ $RO(C_2H_4O)_nH$. Полярность одной оксиэтиленовой группы значительно меньше полярности любой кислотной группы в анионактивных ПАВ. Поэтому для придания молекуле требуемой гидрофильности и значения ГЛБ в зависимости от гидрофобного радикала требуется от 7 до 50 оксиэтиленовых групп. Характерная особенность неионогенных ПАВ – жидкое состояние и малое пенообразование в водных р-рах.

Неионогенные ПАВ разделяют на группы, различающиеся строением гидрофобной части молекулы, в зависимости от того, какие в-ва послужили основой получения полигликолевых эфиров. На основе спиртов получают *оксиэтилированные спирты* $RO(C_2H_4O)_nH$; на основе карбоновых к-т – *оксиэтилированные жирные кислоты* $RCOO(C_2H_4O)_nH$; на основе алкилфенолов и алкилнафтолов – *оксиэтилированные алкилфенолы* $RC_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ и сосд. $RC_{10}H_6O-(C_2H_4O)_nH$; на основе аминов, амидов, имидазолинов – *оксиэтилированные алкиламины* $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$, соед. $RCONH(C_2H_4O)_nH$, соед. ф-лы III; на основе сульфамидов и меркаптанов – ПАВ типа $RSO_2N[(C_2H_4O)_nH]_2$ и $RS(C_2H_4O)_nH$. Отдельную группу составляют *проксанолы* (плюроники) – блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_zH$, где x, y и z варьируют от неск. единиц до неск. десятков, и *проксамины* (тетроники; ф-ла IV) – блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов, получаемые в присут. этилендиамина. Алкилацетиленгликоли служат основой получения ПАВ типа $H(OC_2H_4)_n-$ $-OCR'R''C{\equiv}CCR'R''O(C_2H_4O)_nH$; эфиры фосфорной к-ты – типа $(RO)_2P(O)O(C_2H_4O)_nH$; эфиры пентаэритрита – типа V. Неионогенными ПАВ являются продукты конденсации гликозидов с жирными спиртами, карбоновыми к-тами и этиленоксидом. Выделяют также ПАВ группы *сорбиталей* (твинов, ф-ла VI) – продукты присоединения этиленоксида к моноэфиру сорбитона и жирной к-ты. Отдельную группу составляют кремнийорг. ПАВ, напр. $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_n-$ $-(CH_2)_3O(C_2H_4O)_mH$.

Получение неионогенных ПАВ в большинстве случаев основано на р-ции присоединения этиленоксида при повыш. т-ре под давлением в присут. катализаторов (0,1–0,5% CH_3ONa, KOH или NaOH). При этом получается среднестатич. содержание полимергомологов, в к-рых молекулярномассовое распределение описывается ф-цией Пуассона. Индивидуальные в-ва получают присоединением к алкоголятам полигалогензамещенных полиэтиленгликолей. Коллоидно-хим. св-ва ПАВ этого класса изменяются в широких пределах в зависимости от длины гидрофильной полигликолевой цепи и длины цепи гидрофобной части таким образом, что разл. представители одного гомологич. ряда м. б. хорошими смачивателями и эмульгаторами. Поверхностное натяжение гомологов оксиэтилированных алкилфенолов и первичных спиртов при постоянном содержании этиленоксидных групп уменьшается в соответствии с правилом Траубе, т. е. с каждой дополнит. группой CH_2 поверхностное натяжение снижается. В оптим. варианте оно может достигать $(28–30)\cdot10^{-3}$ Н/м при критич. концентрации мицеллообразования. Мицеллярная масса весьма велика; для твинов, напр., она достигает 1800. Неионогенные ПАВ менее чувствительны к солям, обусловливающим жесткость воды, чем анионактивные и катионактивные ПАВ. Смачивающая способность неионогенных ПАВ зависит от структуры; оптим. смачивающей способностью обладает ПАВ разветвленного строения:

$$CH_3(CH_2)_nCH(CH_2)_mCH_3 \qquad 14 > (m+n) > 10$$
$$\qquad\qquad |\qquad\qquad\qquad\qquad p = 8, 10, 12, 16.$$
$$\qquad CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$$

Оксиэтилированные спирты $C_{10}–C_{18}$ с n от 4 до 9 и плюроники образуют самопроизвольные микроэмульсии масло/вода и вода/масло. Неионогенные ПАВ хорошо совмещаются с др. ПАВ и часто включаются в рецептуры *моющих средств*.

Амфотерные (амфолитные) ПАВ содержат в молекуле гидрофильный радикал и гидрофобную часть, способную быть акцептором или донором протона в зависимости от pH р-ра. Обычно эти ПАВ включают одну или неск. основных и кислотных групп, могут содержать также и неионогенную полигликолевую группу. В зависимости от величины pH они проявляют св-ва катионактивных или анионактивных ПАВ. При нек-рых значениях pH, наз. *изоэлектрической точкой*, ПАВ существуют в виде цвиттер-ионов. Константы ионизации кислотных и основных групп истинно р-римых амфотерных ПАВ весьма низки, однако чаще всего встречаются катионно-ориентированные и анионно-ориентированные цвиттер-ионы. В качестве катионной группы обычно служит первичная, вторичная или третичная аммониевая группа, остаток пиридина или имидазолина. В принципе вместо N м. б. атомы S, P, As и т. п. Анионными группами являются карбоксильные, сульфонатные, сульфоэфирные или фосфатные группы.

По хим. строению и нек-рому сходству св-в амфолитные ПАВ делят на 5 осн. групп: 1) алкиламинокарбоновые к-ты $RNH(CH_2)_nCOOH$; алкильный радикал амина обычно нормальный (прямоцепочечный), но если он расположен между аминной группой и карбоксильной, иногда имеет разветвленный характер. К этой же группе относят алкиламинофенилкарбоновые к-ты $RNHC_6H_4COOH$; алкиламинокарбоновые к-ты с первичной, вторичной или третичной аминогруппой $RCH(NH_2)COOH$, $RCH(NHR)COOH$, $R(CH_3)NCH_2COOH$; с промежут. гидроксильной, эфирной, сложноэфирной, амидной или сульфоамидной группой; в-ва

с двумя и более амино- и амидогруппами, с несколькими амино- и гидроксильными группами.

2) Алкилбетаины представляют собой наиб. важную группу цвиттер-ионных ПАВ. Их можно разделить на 5 осн. групп: а) алкилбетаины – С-алкилбетаины $RCH[N^+(CH_3)_3]COO^-$ и N-алкилбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$; б) сульфит-, сульфо-, сульфат- и фосфатбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_2^-$, $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_2^-$, $RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_3^-$, $RN^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^-$; в) амидобетаины $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2COO^-$; г) оксиэтилированные бетаины $RN^+[(C_2H_4O)_pH][(C_2H_4O)_qH]CH_2COO^-$; д) др. цвиттер-ионные ПАВ.

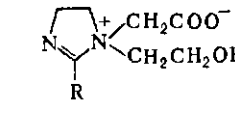
3) Производные алкилимидазолинов, в молекулах к-рых анионные и катионные группы имеют примерно одинаковые константы ионизации (ф-лы VII и VIII), где R – алкил C_7-C_{17}, R′ – H, Na, CH_2COOM (M – металл). По структуре и методам синтеза выделяют бетаиновые ПАВ, включающие карбокси-, сульфо-, сульфат- или сульфоэфировую группу [ф-ла IX; R′ = $(CH_2)_nCOO^-$, $(CH_2)_3SO_3^-$, $CH_2CH(OH)CH_2OSO_3^-$] и прочие («небетаиновые») имидазолиновые ПАВ [ф-ла X; R′ = CH_2COONa, $(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$, $(CH_2)_2N=$ $=CHC_6H_4SO_3H$, $(CH_2)_2OSO_3H$]. Сбалансированность ионизир. групп обеспечивает этим соед. хорошие коллоидно-хим. и санитарно-гигиенич. св-ва.

4) Алкиламиноалкансульфонаты и сульфаты ($AAAC_1$ и $AAAC_2$ соотв.). Анионно-ориентир. в-ва легко переходят в цвиттер-ионную форму, что позволяет выделять их в чистом виде. Константа ионизации кислотной группы гораздо больше, чем основной, поэтому их применяют в щелочной среде. Однако в случае неск. основных групп и при наличии рядом с кислотной группой др. гидрофильных групп эти в-ва по св-вам и областям применения сходны с амфолитными ПАВ и обладают бактерицидным действием. В зависимости от констант ионизации можно выделить соли $AAAC_1$ $RN(R')—R''—SO_3M$, $AAAC_2$ $RN(R')—R''—OSO_3M$, производные ароматич. аминосульфокислот $RR'N—Ar—SO_3M$, аминосульфонаты с атомом N в гетероциклах (ф-ла XI); аминофосфаты, аминофосфонаты и др. аминосоед.: соед. типа $RR'R''P(O)(OH)_2$, $RR'R''OP(O)(OH)_2$, где R и R′ – длинный и короткий углеводородные радикалы, R″ – короткий двухвалентный радикал; соед. $RN(CH_2CH_2SO_3Na)_2$. Их отличие – хорошая способность диспергировать кальциевые мыла и устойчивость к солям жесткости воды.

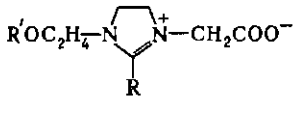
5) Полимерные амфолитные ПАВ: природные (белки, нуклеиновые к-ты и т. п.); модифицированные природные (олигомерные гидролизаты белков, сульфатир. хитин); продукты ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина, жирных к-т; производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтаноламиноэтильных групп; синтетические, в молекулах к-рых сочетаются структурные особенности всех приведенных выше групп амфотерных ПАВ (см., напр., ф-лы XII–XVI).

Применение ПАВ. Мировое произ-во ПАВ составляет 2–3 кг на душу населения в год. Примерно 50% производимых ПАВ используется для бытовой химии (моющие и чистящие ср-ва, косметика), остальное – в пром-сти и с. х-ве. Одновременно с ежегодным ростом произ-ва ПАВ соотношение между их применением в быту и пром-сти изменяется в пользу пром-сти.

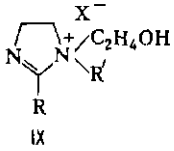
Применение ПАВ определяется их поверхностной активностью, структурой адсорбц. слоев и объемными св-вами р-ров. ПАВ обеих групп (истинно р-римые и коллоидные) используют в качестве диспергаторов при измельчении твердых тел, бурении твердых пород (понизители твердости), для улучшения смазочного действия, понижения трения и износа, интенсивности нефтеотдачи пластов и т. д. Др. важный аспект использования ПАВ – формирование и разрушение пен, эмульсий, микроэмульсий. Широкое применение ПАВ *находят для регулирования структурообразования и* устойчивости дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой (водной и органической). Широко используются *мицеллярные системы*, образуемые ПАВ как в водной, так и в неводной среде, для к-рых важны не поверхностная активность ПАВ и не св-ва их адсорбц. слоев, а объемные св-ва: резко выраженные аномалии вязкости с повышением концентрации ПАВ вплоть до образования, напр. в водной среде, кристаллизац. структур твердого мыла или твердообразных структур (в пластичных смазках на основе нефтяных масел).



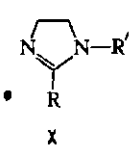
VII



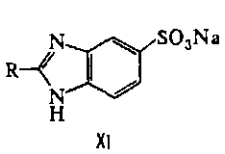
VIII



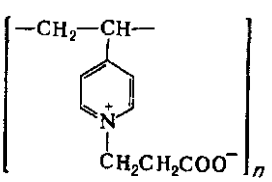
IX



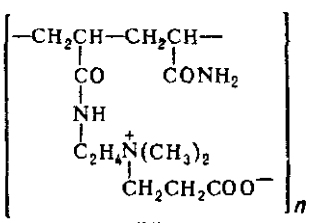
X



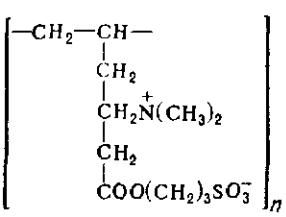
XI



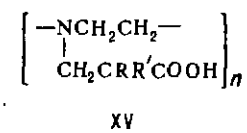
XII



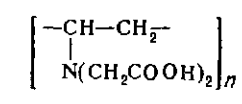
XIII



XIV



XV



XVI

ПАВ находят применение более чем в 100 отраслях народного хозяйства. Большая часть производимых ПАВ используется в составе моющих ср-в, в произ-ве тканей и изделий на основе синтетич. и прир. волокон. К крупным потребителям ПАВ относятся нефтяная, хим. пром-сти, пром-сть строит. материалов и ряд других. Наиб. важные применения ПАВ:

– бурение с глинистыми р-рами и обратимыми эмульсиями вода/масло. Для регулирования агрегативной устойчивости и реологич. характеристик р-ров применяют высокомол. ПАВ – водорастворимые эфиры целлюлозы, полиакриламид и др., в эмульсии вводят кальциевые соли прир. и синтетич. жирных к-т ($C_{16}-C_{18}$ и выше), алкилароматич. сульфонаты, алкиламины, алкиламидоамины, алкилимидазолины;

– повышение нефтеотдачи пластов посредством мицеллярного заводнения (оксиэтилированные алкилфенолы и спирты, алкилароматич. сульфонаты);

– антиокислительные, противозадирные и др. присадки в произ-ве минер. масел (мыла синтетич. жирных к-т, нефтяные сульфонаты, оксиэтилир. спирты) и пластич. смазок (производные феиолов, ариламины, алкил- и арилфосфаты);

– регулирование смачивания при флотации железных и марганцевых руд (мыла прир. и синтетич. жирных к-т, высшие алифатич. амины), руд редких металлов (алкиларсоновые и алкилфосфоновые к-ты, алкилароматич. сульфонаты);

– эмульсионная полимеризация, получение полистирола и др. виниловых полимеров (карбоксиметилцеллюлоза, поли-

виниловый спирт, мыла синтетич. жирных к-т, алкилсульфаты, оксиэтилированные спирты и алкилфенолы);

– произ-во хим. волокон (оксиэтилир. амины и амиды, проксанолы и проксамины, высшие спирты и к-ты);

– мех. обработка металлов: адсорбц. понижение прочности, повышение скоростей резания, строгания, фрезерования (мыла прир. и синтетич. жирных к-т, алкилароматич. сульфонаты, оксиэтилир. спирты и т. д.);

– пром-сть строит. материалов: регулирование мех. и реологич. св-в бетонных смесей за счет адсорбц. модифицирования компонентов (эфиры синтетич. жирных к-т, сульфонаты, алкиламины, алкилсульфаты, оксиэтилир. жирные к-ты);

– произ-во *синтетических моющих средств*;

– улучшение структуры почв, предотвращение эрозионных процессов (ПАВ-полиэлектролиты – продукты неполного гидролиза полиакрилонитрила, продукты амидирования полиакриловой и полиметакриловой к-т, причем в составе полимерной цепи варьируются амидные, циклические имидные, карбоксильные и др. группы).

Биологическое разложение ПАВ. Водные р-ры ПАВ в большей или меньшей концентрации поступают в стоки пром. вод и в конечном счете – в водоемы. Очистке сточных вод от ПАВ уделяется большое внимание, т. к. из-за низкой скорости разложения ПАВ вредные результаты их воздействия на природу и живые организмы непредсказуемы. Сточные воды, содержащие продукты гидролиза полифосфатных ПАВ, могут вызвать интенсивный рост растений, что приводит к загрязнению ранее чистых водоемов: по мере отмирания растений начинается их гниение, а вода обедняется кислородом, что в свою очередь ухудшает условия существования др. форм жизни в водс.

Среди способов очистки сточных вод в отстойниках – перевод ПАВ в пену, адсорбция активным углем, использование ионообменных смол, нейтрализация катионактивными в-вами и др. Эти методы дороги и недостаточно эффективны, поэтому предпочтительна очистка сточных вод от ПАВ в отстойниках (аэротенках) и в естеств. условиях (в водоемах) путем биол. окисления под действием гетеротрофных бактерий (преобладающий род – Pseudomonas), к-рые входят в состав активного ила. По отношению к этому процессу ПАВ принято делить на «мягкие» и «жесткие». К жестким ПАВ относятся иск-рые алкилбензолсульфонаты (напр., тетрапропилбензолсульфонат) и оксиэтилир. изооктилфенолы; в настоящее время они практически не производятся. Степень биоокисления т. наз. мягких ПАВ зависит от структуры гидрофобной части молекулы ПАВ: при ее разветвленности биоокисление резко ухудшается. Теоретически биоокисление идет до превращ. орг. в-в в воду и углекислый газ, практич. проблема сводится лишь к времени окисления, т. е. к кинетике процесса. Если окончат. окисление происходит медленно, ПАВ успевает произвести вредное влияние на живые организмы и прир. среду.

При биохим. очистке отработанных р-ров ПАВ окисление ведется в присут. ферментов. С увеличением т-ры скорость окисления увеличивается, но выше 35 °С ферменты разрушаются. Анионактивные ПАВ адсорбируются на межфазных пов-стях раздела, вследствие чего снижается ферментативный гидролиз жиров, белков и углеводов, приводящий к угнетению жизнедеятельности бактерий.

Механизм биоокисления ПАВ устанавливается путем изучения промежут. продуктов распада. Так, в промежут. продуктах распада алкилбензолсульфонатов обнаружены: алкилбензолсульфонаты с короткой алкильной цепью; сульфофенилкарбоновые к-ты в среднем с 4 атомами С в цепи; сульфокарбоновые к-ты с 5–6 атомами С; сульфодикарбоновые к-ты и сульфокислоты. Это позволяет предположить, что биоразложение начинается с концевой метильной группы. Чем ближе остаток продвигается к бензольному кольцу, тем окисление происходит медленнее. Конечной стадией является распад бензольного кольца на ненасыщ. соед., к-рые окисляются достаточно быстро и полно.

Алифатич. ПАВ окисляются быстрее, чем циклические, причем сульфонаты окисляются труднее, чем сульфаты. По-видимому, это связано с тем, что сульфаты в воде гидролизуются. Прямоцепочечные первичные и вторичные алкилсульфаты за 1 ч полностью разрушаются в сточных водах. Алкилсульфаты с разветвленной цепью окисляются медленнее, а прямоцепочечные алкилбензолсульфонаты полностью распадаются лишь за 3 сут. Биоразложение катионактивных ПАВ мало изучено, нек-рые исследователи не рекомендуют сбрасывать их в сточные воды.

Рост произ-ва ПАВ привел к появлению крупных предприятий, являющихся локальными источниками загрязнения воды. Высококонцентрир. сточные воды этих предприятий м. б. очищены микробиол. методом, основанным на использовании высокоактивных культур микроорганизмов. Получены штаммы бактерий, разрушающих алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты, сульфоэтоксилаты и др. Идентифицированы промежут. продукты распада, к-рые являются аналогами прир. в-в, нетоксичны и не оказывают неблагоприятного воздействия на окружающую среду. Один из важных результатов бактериального расщепления – отсутствие среди промежут. продуктов распада в-в с явно выраженной дифильностью молекул. Метод дал положит. результаты для сточных вод, содержащих 500 мг/л ПАВ. Эффективность очистки составила 95–97% за время не более 12 ч. Среди грамотрицат. бактерий обнаружены микроорганизмы (деструкторы), к-рые усваивают ПАВ как питат. субстрат.

Лит.: Коллоидные поверхностно-активные вещества, пер. с англ. под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной, М., 1966; Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ, Ташкент, 1977; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого, Л., 1979; Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии, пер. с англ., М., 1980, Абрамзон А. А., Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение, 2 изд., Л., 1981; Успехи коллоидной химии, под ред. И. В. Петрянова-Соколова и К. С. Ахмедова, Ташкент, 1987. *С. И. Файнгольд, В. П. Тихонов.*

ПОВЕ́РХНОСТНОЕ НАТЯЖЕ́НИЕ, стремление в-ва (жидкости или твердой фазы) уменьшить избыток своей потенциальной энергии на границе раздела с др. фазой (*поверхностную энергию*). Определяется как работа, затрачиваемая на создание единицы площади пов-сти раздела фаз (размерность Дж/м^2). Согласно др. определению, П. н. – сила, относящая к единице длины контура, ограничивающего пов-сть раздела фаз (размерность Н/м); эта сила действует тангенциально к пов-сти и препятствует ее самопроизвольному увеличению.

П. н. – осн. термодинамич. характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или др. жидкостью. П. н. разл. жидкостей на границе с собств. паром изменяется в широких пределах: от единиц для сжиженных низкокипящих газов до неск. тыс. мН/м для расплавл. тугоплавких в-в. П. н. зависит от т-ры. Для мн. однокомпонентных неассоциир. жидкостей (вода, расплавы солей, жидкие металлы) вдали от критич. т-ры хорошо выполняется линейная зависимость:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0),$$

где σ и σ_0 – П. н. при т-рах T и T_0 соотв., $\alpha \approx 0{,}1$ мН/(м·К) – температурный коэффициент П. н. Осн. способ регулирования П. н. заключается в использовании *поверхностно-активных веществ* (ПАВ).

П. н. входит во мн. ур-ния физики, физ. и коллоидной химии, электрохимии. Оно определяет след. величины: 1) капиллярное давление $p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2)$, где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны пов-сти, и давление насыщ. пара p_r над искривленной пов-стью жидкости: $p_r = p_0 \exp(2\sigma V_m / rRT)$, где r – радиус кривизны пов-сти, R – газовая постоянная, V_m – молярный объем жидкости, p_0 – давление над плоской пов-стью (законы Лапласа и Кельвина, см. *Капиллярные явления*).

2) Краевой угол смачивания θ в контакте жидкости с пов-стью твердого тела: $\cos\theta = (\sigma_s - \sigma_{sl})/\sigma_l$, где σ_s, σ_{sl} – уд. своб. поверхностные энергии твердого тела на границе с газом и жидкостью, σ_l – П. н. жидкости (закон Юнга, см. *Смачивание*).

3) Адсорбцию ПАВ $\Gamma = -d\sigma/d\mu$, где μ – хим. потенциал адсорбируемого в-ва (ур-ние Гиббса, см. *Адсорбция*). Для

разб. р-ров $\Gamma = (-d\sigma/dc)\,c/RT$, где c – молярная концентрация ПАВ.

4) Состояние адсорбц. слоя ПАВ на пов-сти жидкости: $(\pi_s + a/A^2)\cdot(A - b) = kT$, где $\pi_s = (\sigma_0 - \sigma)$ – двухмерное давление, σ_0 и σ – соответственно П. н. чистой жидкости и той же жидкости при наличии адсорбц. слоя, a – постоянная (аналог постоянной Ван-дер-Ваальса), A – площадь поверхностного слоя, приходящаяся на одну адсорбир. молекулу, b – площадь, занимаемая 1 молекулой жидкости, k – постоянная Больцмана (ур-ние Фрумкина–Фольмера, см. *Поверхностная активность*).

5) Электрокапиллярный эффект: $-d\sigma/d\varphi = \rho_s$, где ρ_s – плотность поверхностного заряда, φ – потенциал электрода (ур-ние Липмана, см. *Электрокапиллярные явления*).

6) Работу образования критич. зародыша новой фазы W_c. Напр., при гомог. конденсации пара при давлении $pW_c = 16\pi\sigma^3 V_m^2/3(RT\ln p/p_0)$, где p_0 – давление пара над плоской поверхностью жидкости (ур-ние Гиббса, см. *Зарождение новой фазы*).

7) Длину λ капиллярных волн на пов-сти жидкости: $\sigma = \lambda^3\rho/2\pi\tau^2 - g\lambda^2\rho/4\pi^2$, где ρ – плотность жидкости, τ – период колебаний, g – ускорение своб. падения.

8) Упругость жидких пленок со слоем ПАВ: модуль упругости $E_s = 2(d\sigma/d\ln s)$, где s – площадь пленки (ур-ние Гиббса, см. *Тонкие пленки*).

П. н. измерено для мн. чистых в-в и смесей (р-ров, расплавов) в широком интервале т-р и составов. Поскольку П. н. весьма чувствительно к наличию примесей, измерения разными методиками не всегда дают совпадающие значения. Осн. методы измерения следующие: 1) подъем смачивающих жидкостей в капиллярах. Высота подъема $H = 2\sigma\cos\theta/\Delta\rho rg$, где $\Delta\rho = \rho_e - \rho_g$ – разность плотностей жидкости и вытесняемого газа, r – радиус капилляра. Точность определения П. н. растет с уменьшением отношения r/a (a – капиллярная постоянная жидкости).

2) Измерение макс. давления в газовом пузырьке (метод Ребиндера); расчет основан на ур-нии Лапласа. При выдавливании пузырька в жидкость через калиброванный капилляр радиусом r перед моментом отрыва давление $p_m = 2\sigma/r$.

3) Метод взвешивания капель (сталагмометрия): $G/n = 2\pi r\sigma$ (ур-ние Тейта), где G – общий вес n капель, оторвавшихся под действием силы тяжести от среза капиллярной трубки радиусом r. Для повышения точности правую часть умножают на поправочный коэф., зависящий от r и объема капли.

4) Метод уравновешивания пластины (метод Вильгельми). При погружении пластины с периметром сечения L в смачивающую жидкость вес пластины $G = G_0 + L\sigma\cos\theta$, где G_0 – вес сухой пластины.

5) Метод отрыва кольца (метод Дю Нуи). Для отрыва проволочного кольца радиусом R от пов-сти жидкости требуется сила $F = G_c + 4\pi R\sigma$.

6) Метод сидящей капли. Профиль капли на несмачиваемой подложке определяется из условия постоянства суммы гидростатич. и капиллярного давлений. Дифференциальное ур-ние профиля капли решается численным интегрированием (метод Башфорта–Адамса). По измерениям геом. параметров профиля капли с помощью соответствующих таблиц находят П. н.

8) Метод вращающейся капли. Капля жидкости плотностью ρ_1 помещается в трубку с более тяжелой (плотность ρ_2) жидкостью. При вращении трубки с угловой скоростью ω капля вытягивается вдоль оси, принимая приближенно форму цилиндра радиуса r. Расчетное ур-ние: $\sigma = \omega^2(\rho_2 - \rho_1)r^3/4$. Метод применяют для измерения малых П. н. на границе двух жидкостей.

П. н. является определяющим фактором мн. технол. процессов: флотации, пропитки пористых материалов, нанесения покрытий, моющего действия, порошковой металлургии, пайки и др. Велика роль П. н. в процессах, происходящих в невесомости.

Понятие П. н. впервые ввел Я. Сегнер (1752). В 1-й пол. 19 в. на основе представления о П. н. была развита мат. теория капиллярных явлений (П. Лаплас, С. Пуассон, К. Гаусс, А. Ю. Давидов). Во 2-й пол. 19 в. Дж. Гиббс развил термодинамич. теорию *поверхностных явлений*, в к-рой решающую роль играет П. н. В 20 в. разрабатываются методы регулирования П. н. с помощью ПАВ и электрокапиллярных эффектов (И. Ленгмюр, П. А. Ребиндер, А. Н. Фрумкин). Среди совр. актуальных проблем – развитие мол. теории П. н. разл. жидкостей (включая расплавл. металлы), влияние кривизны пов-сти на П. н.

Лит.: Семенченко В. К., Поверхностные явления в металлах и сплавах, М., 1957; Ово С., Кондо С., Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях, пер. с англ., М., 1963; Русанов А. И., Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967; Ребиндер П. А., Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия, М., 1978; Адамсон А., Физическая химия поверхностей, пер. с англ., М., 1979; Гиббс Дж. В., Термодинамика. Статистическая механика, М., 1982; Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А., Коллоидная химия, М., 1982.

Б. Д. Сумм.

ПОВЕ́РХНОСТНЫЕ ЯВЛЕ́НИЯ, физ.-хим. явления, к-рые обусловлены особыми (по сравнению с объемными) св-вами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел. Наиб. общее и важное св-во этих слоев – избыточная своб. энергия $F = \sigma S$, где σ – поверхностное (межфазное) натяжение, для твердых тел – уд. своб. поверхностная энергия, S – площадь пов-сти раздела фаз. П. я. протекают наиб. выраженно в гетерог. системах с сильно развитой пов-стью раздела фаз, т. е. в *дисперсных системах*. Изучение закономерностей П. я. является составной частью *коллоидной химии* и чрезвычайно важно для всех ее практич. приложений.

Самопроизвольные П. я. происходят вследствие уменьшения *поверхностной энергии* системы. Они м. б. обусловлены уменьшением общей пов-сти системы либо уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. К П. я., связанным с уменьшением общей пов-сти, относят: 1) *капиллярные явления*, в частности приобретение каплями (в туманах) и газовыми пузырьками (в жидкой среде) сферич. формы, при к-рой пов-сть капли (пузырька) минимальна. 2) *Коалесценция* – слияние капель в *эмульсиях* (или газовых пузырьков в *пенах*) при их непосредств. контакте. 3) Спекание мелких твердых частиц в *порошках* при достаточно высоких т-рах. 4) Собирательная рекристаллизация – укрупнение зерен поликристаллич. материала при повышении т-ры. 5) Изотермич. перегонка – увеличение объема крупных капель за счет уменьшения мелких. При этом вследствие повыш. давления паров жидкости с более высокой кривизной пов-сти происходит испарение мелких капель и последующая их конденсация на более крупных каплях. Для жидкости, находящейся на твердой подложке, существ. роль в переносе в-ва от мелких капель к крупным играет поверхностная диффузия. Изотермич. перегонка твердых частиц может происходить через жидкую фазу вследствие повыш. р-римости более мелких частиц.

При определенных условиях в системе могут происходить самопроизвольные П. я., сопровождающиеся увеличением общей пов-сти раздела фаз. Так, самопроизвольное диспергирование и образование устойчивых лиофильных коллоидных систем (напр., критич. эмульсий) происходит в условиях, когда увеличение поверхностной энергии, вызываемое измельчением частиц, компенсируется их вовлечением в тепловое движение и соответствующим возрастанием энтропии (см. *Микроэмульсии*). При гомог. образовании зародышей новой фазы при конденсации паров, кипении, кристаллизации из р-ров и расплавов увеличение энергии системы вследствие образования новой пов-сти компенсируется уменьшением хим. потенциала в-ва при фазовом переходе. Критич. размеры зародышей, при превышении к-рых выделение новой фазы идет самопроизвольно, зависят от поверхностного натяжения, а также от величины перегрева (переохлаждения, пересыщения). Связь между этими параметрами определяется ур-нием Гиббса (см. *Зарождение новой фазы*).

Самопроизвольные П. я., в к-рых изменяется поверхностное натяжение: 1) образование огранки (равновесной формы) кристаллов. Равновесной форме соответствует минимум поверхностной энергии (принцип Гиббса–Кюри–Вуль-

фа). Поэтому грани с меньшей уд. своб. поверхностной энергией имеют большую площадь пов-сти, чем грани с высокой уд. своб. поверхностной энергией. 2) *Коагуляция* – слипание мелких твердых частиц в золях, суспензиях в крупные агрегаты с послед. разрушением системы и образованием коагуляц. осадков разл. структуры. Слипание происходит вследствие снижения межфазного натяжения в месте контакта частиц. Самопроизвольный обратный процесс – пептизация, т. е. распад коагуляц. агрегатов – происходит в том случае, если образование участков пов-сти с повыш. значением поверхностного натяжения компенсируется вовлечением образующихся частиц в тепловое движение и соответствующим увеличением энтропии системы. 3) *Адгезия* – прилипание жидкости к твердому телу вследствие понижения уд. своб. поверхностной энергии. Адгезия определяет величину краевого угла смачивания, образуемого касательной к пов-сти жидкости в контакте с твердым телом. 4) Гетерог. образование зародышей новой фазы – конденсация паров на твердой пов-сти, образование на стенках паровых пузырьков при кипении, рост кристаллов на затравках. В этих П. я. существ. роль играют микронеоднородности твердой пов-сти. Так, капиллярная конденсация легче идет в микроуглублениях, чем на плоских участках. 5) Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по пов-сти др. жидкости (напр., нефти по воде). 6) *Адсорбция* – концентрирование в поверхностном слое или на пов-сти жидкостей и твердых тел в-в, понижающих их поверхностное натяжение (уд. своб. поверхностную энергию) (см. *Поверхностно-активные вещества*). 8) Электроповерхностные явления, обусловленные двойным электрич. слоем ионов и *межфазными скачками потенциала* на пов-сти раздела фаз. К ним относятся электрокапиллярные явления, связанные с влиянием заряда пов-сти на величину поверхностного натяжения; электрокинетич. явления – электрофорез, электроосмос, возникновение потенциала течения при протекании жидкости через пористую диафрагму и потенциала оседания при перемещении частиц в жидкости.

П. н. при деформировании и разрушении происходят не самопроизвольно, поскольку требуют затраты работы на образование и развитие новых пов-стей. Закономерности этих П. я. изучает *физико-химическая механика*. Одно из основных П. я. при деформации и разрушении – эффект Ребиндера (адсорбц. понижение прочности). Оно заключается в изменении прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения поверхностной энергии во время деформации и развития трещины. Эффект Ребиндера происходит при нагружении материалов в присут. определенных ПАВ или в контакте с жидкостями родственной мол. природы. Др. важное П. я. – значит. повышение прочности кристаллов в результате растворения поверхностных слоев или в процессе деформирования (эффект Иоффе); его связывают с устранением структурных дефектов, к-рых особенно много в поверхностных слоях кристаллич. в-ва.

Затрата работы приводит также к механохим. эффектам, обусловленным кратковременной активацией атомов (молекул) поверхностного слоя в момент разрушения. Механохим. активация используется для инициирования и ускорения ряда хим. р-ций (см. *Механохимия*).

Использование П. я. широко и многообразно во мн. отраслях произ-ва. Напр., смачивание играет определяющую роль в вытеснении нефти из пластов, при флотац. обогащении полезных ископаемых, нанесении красок и покрытий, очистке газов от пыли, пропитке строит. и текстильных материалов. Как гомогенное, так и гетерог. образование зародышей новой фазы существенно сказывается на эффективности теплообменных процессов. Эффект Ребиндера используют при бурении горных пород, мех. обработке высокопрочных материалов, измельчении, обусловливая значит. сокращение энергозатрат. Модифицирование пов-сти адсорбн. слоями позволяет гидрофобизировать разл. материалы (произ-во водоотталкивающих тканей, предотвращение слеживания гидрофильных порошков). Смачивание, адгезия, адсорбция изменяют биосовместимость крови с полимерными материалами, применяемыми для протезирования кровеносных сосудов. Спекание твердых частиц в порошковой металлургии, микрокапсулирование и мн. др. важные направления техники и технологии основаны на разнообразных П. я. в дисперсных и коллоидных системах.

П. я. играют важную роль в прир. атм. процессах; напр., возникновение значит. потенциалов оседания при перемещении капель тумана и дождя приводит к грозовым разрядам. Разрушение горных пород, контактирующих с оксидными и силикатными расплавами, обусловлено эффектом Ребиндера; адсорбция белков и липидов – важнейшая стадия в функционировании клеточных мембран; растекание орг. жидкостей по пов-сти воды – одна из осн. причин загрязнения естеств. водоемов.

Исторический очерк. Исследования П. я. начались в 18 в. Первым экспериментально установленным фактом стал закон капиллярного подъема жидкости, смачивающей стенки капилляра (Дж. Жюрен, 1718). Сферич. форма капель несмачивающих жидкостей на твердой пов-сти и цилиндрич. струй объяснена с помощью понятия о поверхностном натяжении жидкости в 1752 (Я. Сегнер). В 1785 Т. Е. Ловицем обнаружена адсорбция растворенных в воде в-в на угле.

В 19 в. установлены осн. количеств. закономерности П. я.: закон капиллярного давления (П. Лаплас, 1806), постоянство краевого угла смачивания (Т. Юнг, 1804), зависимость давления насыщ. пара жидкости от кривизны пов-сти (У. Томсон, 1870); первые термодинамич. соотношения – ур-ние изотермы адсорбции Гиббса (1878), зависимость поверхностного натяжения от электрич. потенциала (Г. Липман, 1875), сформулирован принцип минимума площади пов-сти жидкости (Ж. Плато, 1843). Среди важнейших П. я. – наличие капиллярных волн на пов-сти жидкости (У. Рэлей, 1890), двухмерное состояние и независимость действия адсорбц. слоев на пов-сти раздела фаз (И. Ленгмюр, 1917), адсорбц. понижение прочности (П. А. Ребиндер, 1923), расклинивающее давление в тонких жидких пленках (Б. В. Дерягин, 1935).

Новые направления исследования П. я. и их использование связаны с развитием микроэлектроники, космонавтики, биотехнологии, мицеллярного катализа, с разработкой биомембран, применением порошковой металлургии, произ-вом тромборезистентных материалов, глазных линз и пр. В настоящее время проводят исследования П. я. в экстремальных условиях – при высоких т-рах и давлениях, в глубоком вакууме, вблизи абс. нуля т-р, при большой кривизне пов-сти жидкости, в условиях интенсивных внеш. воздействий (вибрации, сильных электрич. и магн. полей, ионизирующих излучений и т. п.). Существ. внимание уделяется изучению кинетич. закономерностей П. я., что необходимо для выяснения их мол. механизмов.

Лит.: Русанов А. И., Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967; Ребиндер П. А., Поверхностные явления в дисперсных системах, т. 1 – Коллоидная химия; т. 2 Физико-химическая механика, М., 1978–79; Адамсон А., Физическая химия поверхностей, пер. с англ., М., 1979; Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А., Коллоидная химия, М., 1982; Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М., Поверхностные силы, М., 1985, Измайлова В. Н., Ямпольская Г. П., Сумм Б. Д., Поверхностные явления в белковых системах, М., 1988. *Б. Д. Сумм.*

ПОВЕ́РХНОСТЬ ПОТЕНЦИА́ЛЬНОЙ ЭНЕ́РГИИ (ППЭ), потенциальная ф-ция (потенциал) взаимодействия атомных ядер в изолир. молекуле или хим. системе, состоящей из взаимодействующих атомов и (или) молекул. Система, содержащая N атомов, в общем случае имеет $z = 3N - 6$ внутр. степеней свободы q_i ($i = 1, 2, \ldots, z$), к-рые можно выбирать разл. способами. Потенциал U ядер атомов (т. е. ППЭ) является ф-цией этих степеней свободы: $U = U(q_i)$. Он входит в ядерное ур-ние движения (эволюции) системы и наряду с оператором кинетич. энергии ядер T составляет ядерный гамильтониан $H_{яд}$ (см. *Квантовая химия*):

$$H_{яд}(q_i) = T + U(q_i). \qquad (1)$$

В квантовохим. расчете ППЭ $U_k(q_i)$ для *к-го* электронного состояния находят решением электронного ур-ния Шрёдингера

$$[H_{эл}(x_n|q_i) - U_k(q_i)]\Psi_k(x_n|q_i) = 0, \quad (2)$$

в к-ром электронный гамильтониан $H_{эл}$ и электронная волновая ф-ция Ψ_k зависят от координат электронов x_n (пространственных и спиновых) как от переменных, а координаты ядер являются параметрами. В ур-нии (2) различие между x_n и q_i обозначено вертикальной чертой. Ур-ние (2) решается многократно для разл. совокупностей параметров q_i, т.е. для разл. фиксир. ядерных конфигураций. Получаемая в результате ППЭ $U_k(q_i)$ наз. электронным термом [обычно если квантовое число k электронного состояния не указано, то назв. «ППЭ» относится к осн. состоянию $k = 0$, т.е. $U(q_i) = U_0(q_i)$].

Соотношения (1) и (2) являются мат. выражением *адиабатического приближения*, в рамках к-рого сначала решается электронное ур-ние (2), а затем найденный электронный терм используется в качестве потенциальной энергии системы в ур-ниях движения с ядерным гамильтонианом (1). Т. обр., понятие ППЭ связано с разделением электронного и ядерного движений, к-рое возможно благодаря тому, что в большинстве хим. систем ядерные движения гораздо медленнее электронных. В нек-рых случаях условия разделения электронных и ядерных переменных нарушаются (напр., в области сближения электронных термов) и тогда состояние системы не м.б. охарактеризовано с помощью единственной ППЭ (см. *Яна–Теллера эффекты*).

Понятие ППЭ применяют во мн. областях теоретич. химии (мол. спектроскония, безызлучат. квантовые переходы, межмол. взаимодействия, конформац. анализ и др.). Наиб. плодотворно его применение в теории хим. р-ций.

ППЭ представляет собой многомерный геом. объект. Ее осн. элементы – стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины – непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний хим. системы и переходов между ними, т.е. хим. р-ций. Топографич. интерпретация очевидна для трехмерной ППЭ, когда U зависит всего от двух координат q_1 и q_2. Ее можно распространить и на многомерные ППЭ. Стационарные точки на ППЭ удовлетворяют ур-ниям:

$$\partial U/\partial q_i = 0. \quad (3)$$

Матрица вторых производных

$$F = \|\partial^2 U/\partial q_i \partial q_j\| \quad (4)$$

в минимумах имеет только положит. собств. значения. В седловых (перевальных) точках она имеет одно отрицат. собств. значение и $(z - 1)$ положительных. Стационарные точки, в к-рых F имеет более одного отрицат. собств. значения, наз. седловыми точками высшего порядка (второго, третьего и т.д.) или, согласно топографич. интерпретации, вершинами.

Примеры простых ППЭ приведены на рис. 1–3 как ф-ции двух координат. Они изображены в виде системы энергетич. контуров, т.е. линий, вдоль к-рых потенциальная энергия хим. системы принимает постоянные значения. В трехатомной системе A, B и C разные ППЭ описывают разрыв связи между атомами A и B (рис. 1) и р-цию обмена (рис. 2). Предполагается, что в ходе р-ций все три атома расположены на одной прямой линии и изменение системы полностью описывается двумя межатомными расстояниями. Для р-ции изомеризации (рис. 3) координаты не конкретизированы, A и B означают разл. геом. конфигурации многоатомной системы. Минимумы энергии соответствуют устойчивым ядерным конфигурациям (ABC на рис. 1, BC и AB на рис. 2), а седловые точки – переходным состояниям (обозначены крестиком на рис. 2 и 3, на рис. 1 ППЭ не имеет седловой точки).

Рис. 1 и 2 иллюстрируют понятие долины на ППЭ. Когда реагируют или образуются в результате р-ции две устойчивые частицы, то на ППЭ имеются области с асимптотич. направлениями, вдоль к-рых частицы сближаются или разлетаются. В отличие от истинных минимумов, асимптотич. область (*дно долины*) характеризуется одним нулевым

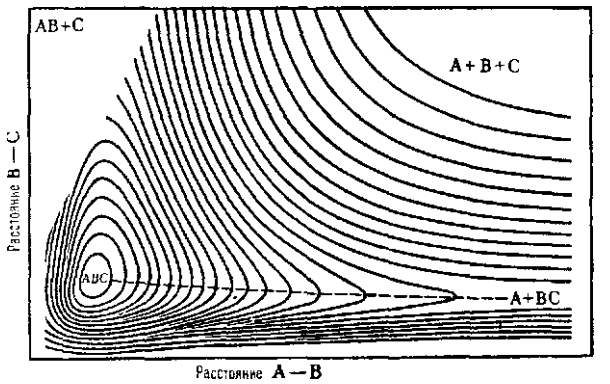


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии р-ции присоединения – распада ABC ⇄ A + BC. Пунктиром показана кривая пути р-ции.

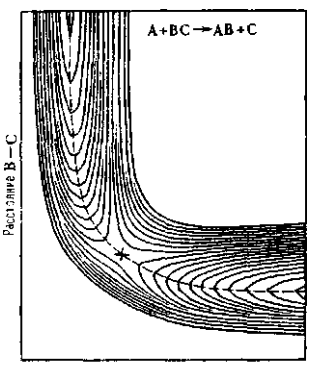


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии р-ции обмена A + BC → AB + C. Пунктиром показана кривая пути р-ции, крестиком – переходное состояние (активир. комплекс).

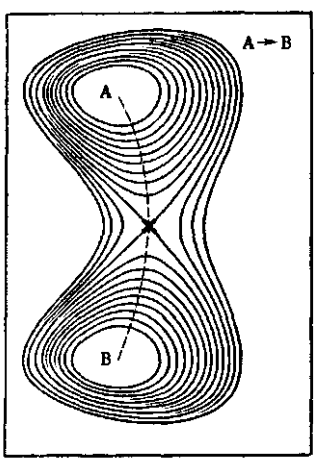


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии р-ции изомеризации. A и B – разл. геом. конфигурации. Пунктиром показана кривая пути р-ции, крестиком – переходное состояние (активир. комплекс).

собств. значением матрицы F. Соответствующий собств. вектор определяет асимптотич. направление долины. Более сложно определить долину в неасимптотич. области ППЭ, где происходит перестройка хим. связей. Такие участки имеются на ППЭ любых р-ций. Их характерным признаком является то, что $(z - 1)$ независимых энергетич. сечений ППЭ проходят через минимум в точке дна долины. Совокупность таких точек представляет собой кривую в пространстве координат q_i и наз. кривой пути р-ции (см. *Координата реакции*). На рис. 1–3 координата р-ции по-

казана пунктирной линией. В асимтотич. областях эта кривая становится прямой, т.е. описывает единств. элементарное движение q_i. Аналогично определяются энергетич. хребты, разделяющие долины. Гребни хребтов – кривые в пространстве координат q_i, вдоль к-рых $(z-1)$ независимых энергетич. сечений проходят через экстремум, причем по крайней мере один из этих экстремумов – максимум.

Различия ППЭ для трех указанных типов хим. процессов проявляются в их сечениях вдоль координаты р-ции (рис. 4). Для р-ции распада сечение представляет собой кривую с одним минимумом (одноямную кривую) и горизонтальной асимптотич. областью продуктов (рис. 4,*а*); сплошная кривая соответствует ППЭ без седловой точки (для сравнения см. рис. 1), пунктирная кривая с максимумом отвечает ППЭ р-ции распада с седловой точкой. Для обратной р-ции присоединения в последнем случае имеется потенциальный барьер. Для р-ции обмена сечение ППЭ вдоль координаты р-ции представляет собой кривую с барьером и горизонтальными асимптотич. областями реагентов и продуктов (рис. 4,*б*), для р-ции изомеризации двухъямную кривую (рис. 4,*в*).

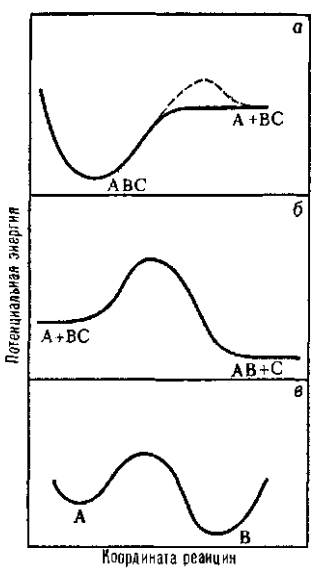


Рис. 4 Сечения поверхностей потенциальной энергии вдоль координаты р-ции для р-ций распада присоединения (*а*), обмена (*б*) и изомеризации (*в*)

Рис. 5 даст представление о ППЭ сложной р-ции. В системе C_6H_{10} (число внутр. степеней свободы $z = 42$) рассматривается р-ция:

$$\text{этилен} + \textit{цис}\text{-бутадиен} \rightarrow \text{циклогексен} \qquad (5)$$

Приведенный малый фрагмент ППЭ системы C_6H_{10} достаточен для описания процесса (5) и сопутствующего ему конформац. перехода в циклогексене:

$$\text{полукресло (V}a\text{)} \rightleftarrows \text{полукресло (V}б\text{)} \qquad (6)$$

Конфигурации II, III*а*, III*б* соответствуют седловым точкам (переходным состояниям) для согласованного и двух несогласованных механизмов р-ции (5). Конфигурация полуванны IV является переходным состоянием конформац. перехода (6).

Теоретич. исследования хим. р-ций включают три этапа: построение ППЭ, расчет *динамики элементарного акта* р-ции на этой ППЭ и статистич. усреднение результатов расчета. Итогом вычисления является константа скорости р-ции. Использование *активированного комплекса теории* позволяет перейти от первого этапа к третьему, минуя динамич. расчет. При этом определение минимумов и седловых точек ППЭ приобретает самостоят. фундам. значение, т.к. нахождение соответствующих геом. конфигураций и их энергий позволяет предсказать механизм протекания процесса, а после вычисления в этих точках вторых производных [матрицы F(4)] становится доступным расчет константы скорости р-ции. При исследовании динамики (на втором этапе) решаются ур-ния движения с ядерным гамильтонианом (1). В этом случае необходима значительно более подробная информация о ППЭ. Требуется как минимум определить кривую пути р-ции и рельеф ППЭ в ее окрестности.

Прямые вычисления ППЭ стали возможны после разработки эффективных неэмпирич. и полуэмпирич. методов решения электронного ур-ния Шрёдингера (2) для достаточно сложных хим. систем (кон. 60-х гг. 20 в.). Это принципиально важное достижение квантовой химии обусловило последующее бурное развитие теоретич. исследований хим. р-ций. Такие исследования объединяет одна общая особенность: «химически» интересные области ППЭ, прежде всего переходные состояния и нестабильные промежут. соед., определяются с помощью спец. поисковых процедур в квантовохим. расчете. Напр., схема ППЭ для диенового синтеза (рис. 5) подтверждена серией неэмпирич. и полуэмпирич. вычислений геом. и энергетич. характеристик ее стационарных точек (1970–80).

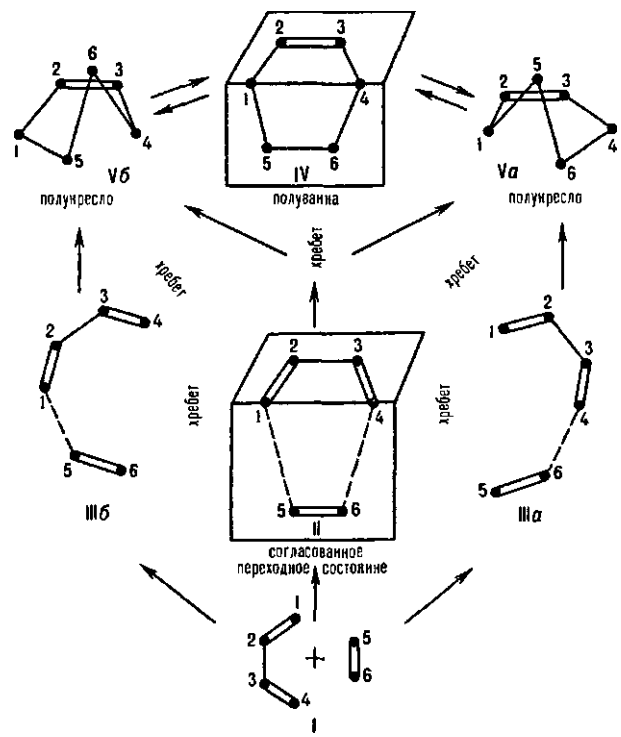


Рис. 5. Схема диенового синтеза циклогексена из этилена и *цис*-бутадиена. Арабскими цифрами пронумерованы атомы С, стрелками показаны долины на поверхности потенциальной энергии.

Надежные квантовохим. расчеты ППЭ для многоатомных систем сложны и дороги. Поэтому пока распространены эмпирич. процедуры построения модельных ППЭ. Они заключаются в выборе эмпирич. ф-ции $U(q_i)$ того вида, к-рый подсказан характером исследуемой р-ции. В ф-цию включаются параметры, подбираемые по эксперим. данным (спектроскопич., термохим., кинетич.) либо оцениваемые в рамках предельно упрощенного теоретич. расчета. Так, в модельных расчетах динамики элементарного акта хим. р-ции часто используют метод Лондона–Эйринга–Поляни–Сато (схема ЛЭПС), а при обсуждении *реакционной способности* в рамках теории активир. комплекса метод «порядок связи энергия связи».

Лит.: Базилевский М. В., Рябой В. М., в сб.: Современные проблемы квантовой химии. Методы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий и твердых тел, Л., 1987, с. 3–56. *М. В. Базилевский.*

ПОВОРО́ТНАЯ ИЗОМЕ́РИЯ, см. *Внутреннее вращение молекул.*

ПОГЛОТИ́ТЕЛЬНОЕ КАМЕННОУ́ГО́ЛЬНОЕ МА́СЛО, см. *Каменноугольная смола.*

ПОГРЕ́ШНОСТЬ АНА́ЛИЗА, см. *Метрология химического анализа.*

ПОДВУЛКАНИЗА́ЦИЯ, см. *Вулканизация.*

ПОДЗЕ́МНАЯ КОРРО́ЗИЯ, коррозия металлич. сооружений в почвах и грунтах. По своему механизму является электрохим. *коррозией металлов*. П. к. обусловлена тремя факторами: коррозионной агрессивностью почв и грунтов (почвенная коррозия), действием блуждающих токов и жизнедеятельностью микроорганизмов. Коррозионная агрессивность почв и грунтов определяется их структурой, гранулометрич. составом, уд. электрич. сопротивлением, влажностью, воздухопроницаемостью, pH и др. Обычно коррозионную агрессивность грунта по отношению к углеродистым сталям оценивают по уд. электрич. сопротивлению грунта, средней плотности катодного тока при смещении электродного потенциала на 100 мВ отрицательнее коррозионного потенциала стали; по отношению к алюминию коррозионная активность грунта оценивается содержанием в нем ионов хлора, железа, значением pH, по отношению к свинцу – содержанием нитрат-ионов, гумуса, значением pH.

Осн. источники блуждающих токов в земле – электрифицир. железные дороги постоянного тока, трамвай, метрополитен, шахтный электротранспорт, линии электропередач постоянного тока по системе провод – земля. Наиб. разрушения блуждающие токи вызывают в тех местах подземного сооружения, где ток стекает с сооружения в землю (т. наз. анодные зоны). Потери железа от коррозии блуждающими токами составляют 9,1 кг/А·год. На подземные металлич. сооружения могут натекать токи порядка сотен ампер и при наличии повреждений в защитном покрытии плотность тока, стекающего с сооружения в аиодной зоне, настолько велика, что за короткий период в стенках сооружения образуются сквозные повреждения. Поэтому при наличии анодных или знакопеременных зон на подземных металлич. сооружениях коррозия блуждающими токами обычно опаснее почвенной коррозии.

Биокоррозия подземных сооружений обусловлена в осн. жизнедеятельностью сульфатвосстанавливающих, сероокисляющих и железоокисляющих бактерий, наличие к-рых устанавливают бактериологич. исследованиями проб грунта. Сульфатвосстанавливающие бактерии присутствуют во всех грунтах, но с заметной скоростью биокоррозия протекает только тогда, когда воды (или грунты) содержат 10^5–10^6 жизнеспособных бактерий в 1 мл (или в 1 г).

Существуют разл. способы защиты металлич. сооружений от П. к.: ограничение проникновения блуждающих токов, предотвращение контакта сооружения с почвой, электрохим. защита. Для уменьшения утечки токов из рельсовой сети в землю необходимы хорошая продольная проводимость рельсовой сети (содержание в образцовом состоянии стыковых межрельсовых и обходных соединителей) и высокое переходное сопротивление между рельсовым путем и землей (наличие щебеночного, гравийного или др. балласта, зазора между балластом и подошвой рельса). Чтобы уменьшить влияние блуждающих токов, стремятся удалить трассы для прокладки подземного сооружения от источников блуждающих токов, сократить число пересечений с рельсовыми путями электрифицир. транспорта, увеличить переходное сопротивление между сооружением и землей и сопротивление самого сооружения. Подземные сооружения стремятся прокладывать по трассам с миним. коррозионной активностью; используют прокладку в неметаллич. трубах, блоках, каналах, туннелях, коллекторах и т. п. Однако наиб. ответственным и эффективным элементом всей системы противокоррозионной защиты является нанесение изолирующих покрытий. Широкое распространение получили каменноугольные смолы и битумные покрытия; покрытия на основе полиэтилена, поливинилхлорида, полипропилена, эпоксидной смолы и др. полимеров.

Сплошность покрытия часто нарушается в период стр-ва подземных металлич. сооружений и в условиях их эксплуатации. Образовавшиеся места оголений металла защищают катодной поляризацией – созданием на металле защитного потенциала по отношению к окружающей среде (см. *Электрохимическая защита*). При защите от почвенной коррозии создаваемый миним. защитный потенциал должен быть по абс. величине не менее: для стали и алюминия 0,85 В в любой среде; для свинца 0,5 В в кислой среде, 0,72 В в щелочной среде (по отношению к медносульфатному электроду сравнения). Такие же средние значения поляризац. потенциалов должны быть выдержаны при защите от коррозии блуждающими токами. При защите от биокоррозии поляризац. потенциал должен быть для чугуна и стали менее 0,95 В (по отношению к медносульфатному электроду сравнения).

Установка катодной электрохим. защиты состоит из преобразователя (источника постоянного тока), анодного заземления и соединит. кабелей. Контакт с сооружением осуществляется непосредств. подключением к нему
ника от отрицат. полюса источника тока, а контакт проводника от положит. полюса с грунтом – через железокремниевые, графитовые или стальные анодные заземлители. Катодную поляризацию подземных сооружений осуществляют также с помощью металлич. протекторов, у к-рых собств. поляризац. потенциал более отрицателен, чем у защищаемого сооружения. При этом создается гальванич. пара, в к-рой сооружение является катодом, а протектор – анодом.

При защите от коррозии блуждающими токами используют электрич. дренажи (прямые, поляризованные и усиленные). При прямом дренаже соединяют рельсы с защищаемым сооружением через нек-рое ограничивающее сопротивление. При этом рельсы имеют стабильный отрицат. потенциал по отношению к сооружению. Ток с сооружения стекает непосредственно в рельсы. Т. наз. поляризованные дренажи обладают односторонней проводимостью (от сооружения к рельсам), к-рая обеспечивается включением в цепь вентилей (вентильный дренаж) либо поляризованного реле (электромагн. дренаж). Усиленный дренаж представляет собой установку катодной защиты, у к-рой вместо заземлителя используют рельсовую цепь электрифицир. дороги.

Лит.: Стрижевский И. В., Подземная коррозия и методы защиты, М., 1986. *И. В. Стрижевский.*

ПОДО́БИЯ ТЕО́РИЯ, учение об условиях подобия разл. объектов (физ. явлений, процессов, аппаратов, систем), отличающихся масштабами, геометрией или физ. природой. Осн. задачи П. т.: установление критериев подобия разных объектов, изучение их св-в с помощью этих критериев, определение возможности обобщения результатов решения конкретных задач при отсутствии способов нахождения их полных решений. Успехи в развитии П. т. связаны с именами И. Ньютона, Ж. Фурье, Дж. Рэлея, Т. Афанасьевой-Эренфест, М. Рябушинского, Р. Бэкингема, П. Бриджмена, М. В. Кирпичева, А. А. Гухмана, Г. К. Дьяконова, Л. И. Седова и др.

Два объекта подобны, если в соответствующие (сходственные) моменты времени в соответствующих точках пространства значения переменных величин, характеризующих состояние одного объекта, пропорциональны значениям соответствующих величин др. объекта. Коэф. пропорциональности соответствующих величин наз. коэффициентами подобия.

Виды подобия. Различают геом., физ., физ.-хим. и мат. подобие. При геом. подобии пропорциональны геом. характеристики соответствующих элементов объектов (напр., длины, высоты или диаметры аппаратов). При физ. подобии в пространстве и времени подобны поля соответствующих физ. параметров двух объектов, напр. при кинематич. подо-

бии – поля скоростей, при динамич. подобии – системы действующих сил или силовых полей (силы инерции, тяжести, вязкости, давления и др.); при мех. или гидромех. подобии, предполагающем наличие геом., кинематич. и динамич. подобия, – упругие системы, потоки жидкостей, газов или их смесей и др.; при подобии тепловых процессов – соответствующие поля т-р и тепловых потоков; при подобии массообменных процессов – потоки в-в и поля их концентраций и др.; при подобии хим. процессов – поля концентраций, т-р и др.; при электродинамич. подобии – поля токов, нагрузок, мощностей, электромагн. сил. Для сложных физ. и физ.-хим. процессов, включающих мех., гидромех., тепло- и массообменные, а также хим. явления, П. т. устанавливает условия подобия, напр. процессов трения при движении материальных потоков в трубах, каналах и аппаратах, кинетики физ.-хим. превращений и др. явлений. При мат. подобии рассматриваемые объекты описываются одинаковыми ур-ниями, что позволяет говорить, напр., о подобии тепловых и массообменных процессов, и т. п.

Анализ размерностей и нормализация уравнений взаимосвязи физических величин. Осн. метод П. т. – анализ размерностей физ. величин, характеризующих состояние объекта исследования, и параметров, к-рые определяют это состояние. Под размерностью физ. величины понимают выражение связи между ней и физ. величинами, положенными основу системы единиц. Анализ размерностей позволяет определять вид таких ур-ний взаимосвязи физ. величин в изучаемых явлениях. Базой анализа размерностей служит требование, согласно к-рому осн. ур-ния, выражающие связь между переменными и параметрами объекта, должны быть справедливы при любом выборе единиц измерения входящих в них величин; значения переменных определяются решением данной системы ур-ний, значения параметров должны быть заданы для решения этой системы. Из этого требования следует, в общем, что все слагаемые – каждого должны иметь одинаковые размерности и, в частности, что с помощью операции, наз. нормализацией (преобразованием), м. б. приведены к безразмерному виду.

Нормализацию обычно проводят в два этапа. На первом этапе все переменные преобразуются к безразмерному виду путем выбора соответствующих масштабов так, чтобы диапазоны изменения всех безразмерных переменных были одинаковы (напр., равны 1). При этом масштабные коэф. перемнных включают в состав коэф. соответствующих членов нормализуемого ур-ния. На втором этапе все члены ур-ния делят на один из коэф., что дает возможность сделать каждый член ур-ния безразмерным. Если ур-ние имеет начальные и граничные условия, то и они соотв. преобразуются.

Свойства нормализованных уравнений. Эти ур-ния содержат, как правило, величины двух типов: а) безразмерные зависимые и независимые переменные; б) безразмерные параметры (иногда наз. π-комплексами). Последние включают характерные размеры (масштабы) объекта, а также физ. параметры исходного ур-ния и граничных условий. Объекты, описание св-в к-рых сводится к одинаковым безразмерным ур-ниям и граничным условиям, независимо от их физ. природы относятся к одному классу. Очевидно, что геометрически подобные или даже физически идентичные системы нельзя относить к одному классу, если граничные условия для них не будут представлены одинаково (напр., при разл. профилях скоростей потока на входе в идентичные аппараты).

Объекты, относящиеся к одному классу и имеющие одинаковые численные значения π-комплексов в ур-ниях и соответствующих граничных условиях, подобны, поскольку поля изменения физ. характеристик, определяемые безразмерными переменными, отличаются лишь выбранными масштабными коэф., отношения к-рых задают коэф. подобия. Поэтому π-комплексы наз. также критериями или числами подобия, равенство к-рых для объектов, описываемых идентичными безразмерными ур-ниями и граничными условиями, обеспечивает их подобие.

Изменение значений критериев подобия означает переход от одного объекта к другому в пределах объектов данного класса. При таком переходе условия подобия не соблюдаются, только при относительно небольших изменениях критериев или изменениях тех из них, к-рые слабо влияют на решение ур-ний, можно говорить о неполном, или частичном, подобии. Такие случаи чаще всего встречаются на практике при изучении подобия реальных объектов. Напр., при изменении геом. размеров технол. установки затрудняется соблюдение постоянства критериев подобия, включающих объемные и поверхностные характеристики аппаратов, т. к. отношение объема к поверхности изменяется пропорционально их размерам.

Размерные физ. параметры, входящие в критерии подобия, для подобных объектов могут иметь сильно различающиеся значения; важно только, чтобы мало отличались друг от друга значения самих критериев. Именно это св-во подобных систем составляет основу метода *моделирования* и позволяет корректно решать задачи масштабирования, т. е. использовать результаты исследований одного объекта при изучении другого, полностью или частично ему подобного, хотя и существенно отличающегося размерами либо режимами работы. Поэтому соблюдение постоянства критериев подобия – решающее условие успешного переноса исследований на иные объекты (см. также *Масштабный переход*).

Анализ решения нормализованных уравнений. Важное следствие процедуры нормализации состоит в том, что число критериев подобия в безразмерных ур-ниях и их граничных условиях всегда оказывается меньше числа физ. парамстров, входящих в исходные соотношения. С одной стороны, это устанавливает необходимое кол-во критериев подобия разл. объектов, принадлежащих к одному классу, с другой – упрощает до нек-рой степени решение целого ряда сложных задач.

Решения безразмерных ур-ний с соответствующими граничными условиями определяют безразмерные переменные объекта как ф-ции независимых переменных и критериев:

$$S = Q(x, y, z, \tau; \pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_n), \qquad (1)$$

где x, y, z – безразмерные пространств. координаты; τ – безразмериая переменная, соответствующая времени; $\pi_1 - \pi_n$ – критерии подобия.

Безразмерный вид ф-ции Q зависит от вида ур-ний и граничных условий и обычно не м. б. записан в общей форме. Однако сам факт существования зависимости (1) приводит к разл. выводам. Напр., при решении задачи оценки нек-рых параметров начальных ур-ний по опытным данным выражение (1) позволяет установить, какими критериями определяется безразмерный комплекс, включающий неизвестный парамстр. Далее можно попытаться найти данную связь в виде нек-рой принятой (напр., степенной) функцион. зависимости от остальных критериев. Для этого выполняют необходимый объем экспериментов в разл. условиях (при к-рых изменяются значения критериев) и с помощью выбранной зависимости осуществляют соответствующие расчеты наблюдаемых результатов. Полученное соотношение м. б. использовано уже для анализа целой группы объектов, критерии подобия к-рой отвечают изученной области изменения их значений. Такие исследования часто проводят при решении проблем гидромеханики, тепло- и массообмена и т. п. в химико-технол. процессах.

Метод подобия. На практике не всегда удается записать в явном виде полную систему ур-ний, достаточно точно отражающую св-ва объекта, и определить из нее критерии подобия. Одним из методов, позволяющих в этих условиях получить информацию о количеств. оценке подобия, является основанный на использовании соотношений сил, действующих в объекте, т. наз. метод подобия. Последний предполагает, что два объекта подобны, если выполняется их

геом., кинематич. и динамич. подобие, причем для соблюдения этих условий достаточно геом. подобия и равенства соотношений всех сил, существующих для данных объектов.

Метод включает след. операции. 1) В рассматриваемом объекте перечисляют силы, к-рые считают наиб. существенными, в т. ч. все независимые и зависимые силы. Каждую из выбранных сил выражают через физ. параметры объекта на основе физ. представлений и соображений размерности. 2) Безразмерные критерии, характеризующие задачу, определяют как соотношения сил. Число критериев, к-рые можно из них образовать, равно числу независимых сил. 3) Для учета геом. подобия составляют соотношения линейных размеров.

Описанный метод представляет чисто механистич. подход к анализу объектов и не согласуется с принципами термодинамики. Поэтому, получив довольно широкое применение в гидродинамике, он оказался практически бесполезен, напр., для решения задач тепло- и массообмена в химико-технол. процессах, поскольку переносимые в них потоки теплоты и массы вообще не зависят от сил, действующих в соответствующих объектах.

Для распространения этого метода на тепловые и по аналогии также на массообменные (диффузионные) процессы предложен обобщенный метод подобия, в к-ром в рассмотрение введены соотношения разл. общих форм энергии (мех., тепловой, хим. и др.). Метод предполагает, что для подобия двух объектов кроме геом. подобия и равенства соотношений сил необходимо также обеспечить подобие соотношений соответствующих энергий.

Применение указанных соотношений линейных размеров, сил или энергий позволяет образовать соответствующие безразмерные отношения – критерии подобия для разл. процессов. Так, в гидродинамике принято рассматривать шесть общих сил, действующих в потоке жидкости или газа: инерции ($F_и$), трения, или вязкости ($F_т$), давления ($F_д$), упругости ($F_у$), поверхностного натяжения ($F_{п.н.}$), гравитации ($F_г$). С использованием этих сил можно образовать 15 соотношений из двух сил: $F_в/F_{п.н.}$, $F_м/F_у$, $F_м/F_т$, $F_д/F_т$, $F_м/F_г$, $F_д/F_и$ и т. д. Поскольку отдельные критерии определяются как соотношения независимых сил, одни критерии м. б. выражены через другие; при этом любая комбинация из критериев подобия также представляет собой критерий подобия рассматриваемых физ. явлений. Сходным путем составляют критерии теплового подобия и их диффузионные аналоги.

Для критериев (чисел) подобия принята спец. система обозначений в виде двух первых букв, как правило, фамилий ученых, внесших значит. вклад в данную область знания, и соответствующих наименований. Каждый из критериев подобия имеет определенный физ. смысл как величина, пропорциональная соотношению однотипных физ. величин. Сводка наиб. распространенных в хим. технологии критериев (чисел) подобия и входящих в них величин представлена в таблицах (см. также, напр., *Гидромеханические процессы, Макрокинетика, Массообмен, Теплообмен*).

ОСНОВНЫЕ КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Число	Ф-ла	Физ. смысл	Число	Ф-ла	Физ. смысл
		Гидромеханич. процессы			
Ньютона	$Ne = Fl/(mw^2)$	Мера соотношения действующей на систему силы и силы инерции	Галилея	$Ga = Re^2/Fr = l^3\rho^2 g/\mu^2$	Характеризует влияние сил тяжести и инерции при естеств. конвекции
Вебера	$We = w^2\rho/\sigma$	Мера соотношения сил инерции и поверхностного натяжения; отражает влияние последней на движение потока	Архимеда	$Ar = Ga(\Delta\rho/\rho)$	Характеризует влияние на силу тяжести плотности потока при естеств. конвекции
Рейнольдса	$Re = wl\rho/\mu = wl/\nu$	Мера соотношения сил инерции и вязкости; отражает влияние силы трения на движение потока	Лященко	$Ly = Re^3/Ar = w^3\rho^2/[\mu(\rho_т - \rho)g]$	Характеризует влияние силы тяжести на осаждение твердых частиц в потоке
Фруда	$Fr = w^2/(gl)$	Мера соотношения сил инерции и тяжести; отражает влияние последней на движение потока	Гомохронности	$Ho = w\tau/l$	Характеризует одинаковость протекания процессов во времени при нестационарном движении потока
Эйлера	$Eu = \Delta p/(\rho w^2)$	Мера соотношения между изменением силы гидростатич. давления и силой инерции; отражает влияние перепада давления на движение потока	Боденштейна	$Bo = wl/E$	Характеризует влияние продольного перемешивания на градиенты концентраций в-в в потоке
			Маха	$M = w/w_з$	Характеризует влияние сжимаемости потока на его движение
		Тепловые процессы			
Нуссельта	$Nu = \alpha l/\lambda$	Мера интенсивности теплоотдачи на границе раздела фаз	Фурье	$Fo = a\tau/l^2$	Характеризует нестационарность переноса теплоты путем теплопроводности при изменении т-ры во времени
Прандтля	$Pr = (c\mu)/\lambda = \nu/a$	Мера соотношения вязкостных и температуропроводных св-в теплоносителей; мера соотношения полей скоростей и т-р в потоке	Био	$Bi = \alpha l/\lambda_{тр} = (l/\lambda_{тр})/(1/\alpha)$	Характеризует постоянство соотношения внутр. термич. сопротивления нестационарной теплопроводности к внеш. термич. сопротивлению теплоотдаче
Рейнольдса	$Re = wl\rho/\mu = wl/\nu$	Характеризует режим движения теплоносителей (см. также выше)			
Пекле	$Pe = RePr = wl/a = wlc\rho/\nu$	Мера соотношения теплот, переносимых конвекцией и теплопроводностью	Стантона (Стэнтона)	$St = Nu/(RePr) = \alpha/(w\rho c)$	Характеризует соотношение кол-в теплот, переносимых конвекцией и движущимся потоком жидкости (газа); интенсивность диссипации энергии в потоке
Грасгофа	$Gr = l^3\theta\rho^2\beta\Delta t/\mu^2 = l^3 g\beta\Delta t/\nu^2$	Мера соотношения сил трения, инерции и подъемной (архимедовой) силы, определяемой разностью плотностей в разл. точках неизотермич. потока при своб. конвекции			
		Массообменные (диффузионные) процессы			
Нуссельта *	$Nu' = \beta_м l/D$	Безразмерный коэф. массоотдачи	Био	$Bi' = \beta_м l/k_т$	Мера соотношения внутри- и внешнедиффузионных сопротивлений при массопередаче с участием твердой фазы
Пекле	$Pe' = wl/D$	Мера соотношения масс в-ва, переносимых конвекцией и путем мол. диффузии	Стантона (Стэнтона)	$St' = Nu'/Pe' = \beta_м/w$	Характеризует подобие полей концентраций и скоростей в турбулентных потоках
Прандтля *	$Pr' = Pe'/Re = \mu/(\rho D) = \nu/D$	Мера постоянства соотношений физ. св-в жидкостей (газов) в подобных потоках; мера подобия профилей скоростей и концентраций в процессах массоотдачи	Гухмана	$Gu = (t - t_м)/t$	Мера соотношения потенциала сушки и т-ры среды; отражает влияние массообмена на теплообмен
Фурье	$Fo' = D\tau/l^2$	Характеризует изменение во времени скорости переноса в-ва при нестационарной массоотдаче			

* В зарубежной литературе Nu' – число Шервуда (Sh); Pr – число Шмидта (Sc).

Общий недостаток рассмотренных методов подобия – неопределенность конкретных масштабов физ. величин, что особенно важно при решении реальных задач. Поэтому указанными критериями подобия, как правило, нельзя пользоваться без спец. проверки. Кроме того, выбор масштабов во мн. случаях довольно затруднителен.

ВЕЛИЧИНЫ, ВХОДЯЩИЕ В КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ

Величина	Обозначение	Единица измерения	Величина	Обозначение	Единица измерения
Время	τ	с	Масса	m	кг
Давление, разность давлений	p, Δp	Па	Определяющий геом. размер	l	м
Динамич вязкость	μ	Па с	Плотн жидкости (газа) и твердого тела	ρ, $\rho_{тв}$	кг/м^3
Кинематич вязкость	ν	м^2/с	Поверхностное натяжение	σ	Н/м
Коэф диффузии	D	м^2/с	Сила	F	Н
Коэф массоотдачи	$\beta_м$	В зависимости от способа выражения состава фаз	Скорость, скорость звука	w, $w_з$	м/с
			Т-ра, разность т-р, т-ра мокрого термометра	t, Δt, $t_м$	К
Коэф массопроводности	$k_з$	м^2/с	Уд. теплоемкость (при постоянном давлении)	c	Дж/(кг·К)
Коэф объемного расширения	$\beta_{об}$	К$^{-1}$			
Коэф температуропроводности	a	м^2/с	Ускорение своб падения	g	м/с^2
Коэф теплоотдачи	α	Вт/(м^2 К)	Фиктивный коэф диффузии (коэф. продольного перемешивания)	E	м^2/с
Коэф теплопроводности жидкости (газа) и твердого тела	λ, $\lambda_{тв}$	Вт/(м К)			

π-Теорема. Иной подход к установлению подобия разных объектов основан на применении т. наз. π-теоремы, к-рая связывает ф-ции, выраженные соотв. через размерные физ. параметры и безразмерные π-комплексы. Формулировка π-теоремы: если имеется соотношение между m размерными параметрами в виде:

$$f(q_1, q_2, \ldots, q_m) = 0, \qquad (2)$$

то можно найти эквивалентные соотношения между n безразмерными параметрами в виде:

$$\varphi(\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_n) = 0, \qquad (3)$$

где $n = m - k$, причем k – наиб. число параметров, входящих в ур-ние (2), к-рые нельзя объединить в к.-л. безразмерный комплекс. Число k обычно равно числу независимых размерностей r, необходимых для образования всех размерностей параметров q; в нек-рых исключит. случаях $k < r$.

Использование π-теоремы позволяет за счет применения безразмерных комплексов уменьшить число независимых параметров при решении реальных задач, а также обеспечить возможность сопоставлять и обобщать результаты решений. Однако и данный метод отличают недостатки: 1) отсутствуют прямые способы нахождения определяющих параметров, и метод фактически используют после того, как эти параметры найдены; 2) теорема не указывает условий, при к-рых можно пренебречь нек-рыми π-комплексами, что существенно при задании правил приближенного подобия; 3) из теоремы не ясны способы определения наиб. важных для данной задачи безразмерных комплексов и нельзя установить, какие из них обеспечат лучшие соотношения для частных задач.

Применение теории. Среди методов, используемых в П. т., от перечисл. недостатков до нек-рой степени свободен описанный выше метод, основанный на нормализации и анализе общих ур-ний. Но и этот метод требует для записи общих ур-ний полной информации об определяющих параметрах, включая сведения о механизмах процессов, к-рые протекают в исследуемых объектах. Вместе с тем области практич. применения П. т. достаточно широки. Она позволяет проводить предварит. качественно-теоретич. анализ и зачастую является основой для постановки опытов и обработки полученных данных. Кроме того, П. т. оказывается полезной при выполнении численных экспериментов в мат. моделировании и интерпретации его результатов.

Лит. Клайн С.-Дж., Подобие и приближенные методы, пер. с англ., М., 1968; Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 9 изд., М., 1973, с. 64–84, 279–83, 401–06; Коган В. Б., Теоретические основы типовых процессов химической технологии, Л., 1977, с. 69–83; Гельперин Н. И., Основные процессы и аппараты химической технологии, М., 1981, кн. 1, с. 42–45, 278–85, кн. 2, с. 446–48; Седов Л. И., Методы подобия и размерности в механике, 9 изд., М., 1981

А. И. Бояринов

ПОДСМО́ЛЬНАЯ ВОДА́, см. *Пирогенетическая вода.*

ПОДСО́ЛНЕЧНОЕ МА́СЛО, светло-желтая жидкость с приятным запахом; т. заст. от -18 °С до -19 °С; d_{15}^{15} 0,924–0,927; n_D^{20} 1,474–1,478; η 54,6–59,8 мПа·с; число омыления 186–194, иодное число 119–144, родановое число 73–83, гидроксильное число 2,6–10,6; раств. в орг. р-рителях (кроме этанола), не раств. в воде. Относится к полувысыхающим *растительным маслам.*

Представляет собой смесь глицеридов к-т состава: ненасыщ. к-ты – 46–62% линолевой, 24–40% олеиновой, < 1% линоленовой, насыщ. к-ты – 3,5–9,0% пальмитиновой, 1,6–4,6% стеариновой, 0,7–0,9% арахиновой, < 1% миристиновой. Содержит также 0,3–0,7% неомыляемых в-в (токоферолы, фосфолипиды, стерины, сквален, воски и воскообразные продукты) и ок. 1–1,5% своб. жирных к-т.

Выделяют П. м. из семян подсолнечника Heliantnus annus L, содержащих 20–57% масла, прессованием измельченного сырья после влажной термич. обработки при 100–150 °С или экстрагированием орг. р-рителями (гексан, этанол и др.) при 50–55 °С. Состав П. м. существенно зависит от сорта подсолнечника, места произрастания, способа извлечения масла и его очистки. По степени очистки различают нерафинированное (сырое) и рафинированное П. м. При рафинировании своб. жирные к-ты из П. м. удаляют нейтрализацией р-ром NaOH, фосфолипиды – водной обработкой при 50–100 °С, красящие в-ва – адсорбцией на прир. глинах, цеолитах и др. адсорбентах, воски и воскообразные продукты – охлаждением масла до 8–12 °С и отделением воскообразных продуктов.

П. м. – одно из важнейших растит. масел (ок. 70% общего объема произ-ва). Применяют П. м. гл. обр. как пищ. продукт и для изготовления консервов, майонезов; гидрированное П. м. (саломас) – основа маргаринов, кулинарных, хлебопекарных, кондитерских и др. пищ. жиров. Используется также в произ-ве мыла, глицерина, жирных к-т, масляных лаков, как связующее мед. мазей, косметич. ср-в и др. Т. всп. $\geqslant 225$ °С. Объем произ-ва в СССР 1058 тыс. т (1987).

Лит. см. при статьях *Жиры, Растительные масла.*

В. Х. Паронян.

ПОЖА́РНАЯ ОПА́СНОСТЬ промышленных или гражданских объектов (здания, сооружения, химико-технол. установки, транспортные устройства и др.), возможность возникновения и развития пожара, а также его последствия, определяемые опасными для людей факторами и нанесенным материальным ущербом.

Опасные факторы пожара и их предельно допустимые для людей значения приведены ниже:

Т-ра, °С	70
Тепловое излучение, Вт/см^2	500
Концентрация, % по объему	
CO	0,1
CO_2	6,0
O_2	< 17,0
Задымление (потеря видимости), баллы	2,38

Материальный ущерб от пожара характеризуется прямыми (причиненными уничтожением материальных ценностей) и косвенными (причиненными простоем объекта) убытками и рассчитывается в соответствии со спец. нормативными документами.

П. о. объектов определяется П. о. применяемых в-в и материалов, условиями их использования, параметрами и особенностями технол. процессов, пожарной нагрузкой (кол-вом теплоты, к-рая может выделиться при сгорании материалов, приходящихся на единицу площади пов-сти пола объекта), а также объемно-планировочными и конструктивными параметрами самих объектов. П. о. в-в и материалов характеризуется их способностью к распространению пламени (см. *Горючесть*), концентрационными и температурными пределами воспламенения (см. *Взрывоопасность, Воспламенение в пожарном деле*) и др. показателями – *вспышки температурой*, т-рами воспламенения, самовоспламенения и тления, склонностью к *самовозгоранию*, миним. взрывоопасным содержанием O_2 в горючей смеси (МВСК), миним. энергией зажигания и т. д. В зависимости от П. о. объекта предусматриваются соответствующие меры профилактики и защиты.

Пожарная профилактика

Пожарная профилактика направлена на предупреждение возникновения пожаров или взрывов и уменьшение последствий, когда они происходят. Меры профилактики: категорирование (нормирование) объектов по П. о. и взрывоопасности; обеспечение требуемой *огнестойкости* строит. конструкций; снижение горючести материалов (см. *Огнезащита*); предотвращение выделения горючих в-в из технол. оборудования и образования взрывоопасной среды, а также устранение источника зажигания; зонирование территории предприятий; устройство противопожарных разрывов и преград, обеспечение своевременной эвакуации людей из помещений при пожарах; техн. обеспечение снижения задымляемости зданий и их отдельных частей; устройство систем вентиляции и пожарной сигнализации.

Категорирование объектов осуществляется при их проектировании и эксплуатации на основе нормативных документов с учетом указанных выше показателей П. о. и данных о кол-вах обращающихся пожаро- и взрывоопасных в-в и материалов. Все объекты отнесены к пяти категориям. Категория А – объекты, содержащие горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости (т. всп. не более 28 °С) в кол-вах, достаточных для образования взрывоопасных смесей, при воспламенении к-рых развиваемое давление превышает 5 кПа. Категория Б – объекты, содержащие горючие пыли и волокна, а также горючие жидкости, в т. ч. легковоспламеняющиеся (т. всп. более 28 °С), в условиях, при к-рых могут возникать взрывоопасные смеси, подобные упомянутым. Категория В – объекты, содержащие горючие и трудногорючие в-ва и материалы в кол-вах и при условиях, когда они могут лишь гореть, но не образовывать взрывоопасные смеси. Категория Г – объекты, содержащие негорючие в-ва и материалы в нагретом состоянии или горючие в-ва, к-рые сжигаются или утилизируются в качестве топлива. Категория Д – объекты, содержащие негорючие в-ва и материалы в холодном состоянии.

Категорию помещений по пожаро- и взрывобезопасности определяют расчетом давления взрыва $p_в$ (кПа), развиваемого в результате сгорания взрывоопасной смеси, образующейся при максимально возможном аварийном поступлении горючих в-в:

$$p_в = \frac{m\Delta H_{сг} p_{атм} z}{V_{св}\rho c_p T_{нач} k_н},$$

где $p_{атм}$ – атм. давление; m – макс. возможная масса горючих газов, паров, пылевоздушной смеси (кг); $\Delta H_{сг}$ – теплота сгорания (Дж/кг); ρ, c_p – соотв. плотность (кг/м^3) и теплоемкость [Дж/(кг·град)] воздуха при т-ре $T_{нач}$; $V_{св}$ – своб. объем помещения (м^3); z – коэф., учитывающий долю паров или пылевоздушной смеси, участвующих в образовании взрывоопасной смеси (для жидкостей $z = 0{,}3$, для газов и паров $z = 0{,}5$); $k_н$ – коэф., учитывающий негерметичность помещения (принимается равным 3).

П. о. объектов можно оценивать также расчетом вероятности Q (нормативное значение $Q^н = 10^{-6}$ год$^{-1}$) воздействия на людей опасных факторов пожара, значения к-рых превышают предельно допустимые:

$$Q = Q_п(1 - P_{пв})(1 - P_{пмз}),$$

где $Q_п = Q_г Q_о Q_{из}$ – вероятность возникновения пожара ($Q_г$, $Q_о$ и $Q_{из}$ – вероятность поступления горючего и окислителя и образования источника зажигания); $P_{пв}$, $P_{пмз}$ – вероятностная эффективность мер пожарной профилактики и противопожарной защиты.

Вероятность возникновения пожара или взрыва в здании с неск. помещениями определяется по ф-ле:

$$Q_п = \sum_{i=1}^{n} Q_{п_i},$$

где $Q_{п_i}$ – вероятность возникновения пожара в помещении; n – число помещений.

Расчет $Q_п$, $P_{пв}$ и $P_{пмз}$ выполняют стандартными методами на основе статистич. данных или сведений о надежности оборудования.

Применительно к технол. аппаратуре пожарная профилактика достигается проведением химико-технол. процесса при след. условиях, исключающих образование взрывоопасных смесей: 1) при наличии горючих жидкостей вне области между ниж. и верх. температурными пределами воспламенения или при содержании окислителя менее МВСК; 2) при наличии горючих газов и пылевоздушных смесей вне области между ниж. и верх. концентрац. пределами воспламенения (КПВ) или при содержании окислителя менее МВСК. Если нельзя обеспечить отсутствие горючей среды с вероятностью не более 10^{-6} (напр., при аварийной ситуации), предусматриваются меры по предотвращению устранения источника зажигания.

Зажигание и его источники. Теоретич. представления о зажигании основаны на анализе соотношений между кол-вами теплоты, передаваемой от источника к горючей системе и выделяемой в ней, и потерями теплоты в окружающую среду (Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий и др.). Зажигание происходит в результате инициирования источником горения подготовленных к воспламенению в-в и материалов. Способность такого инициирования определяется рядом факторов, основными из к-рых служат миним. энергия зажигания, т-ра, геом. форма и размеры источника, а также продолжительность нагревания горючей системы.

Наиб. распространенные источники зажигания – электрич. разряды, поэтому требования к электрооборудованию строго регламентированы. Производств. и наружные технол. установки классифицируют по взрыво- и пожароопасным зонам. К взрывоопасным относят помещения или их части, а также пространство около установок либо аппаратов, в к-рых могут образовываться взрывоопасные среды. Размеры указанного пространства достигают 0,5 м по горизонтали или вертикали от объекта, из к-рого возможно выделение горючих газов либо паров легковоспламеняющихся жидкостей, если объем взрывоопасной среды равен или составляет менее 5% своб. объема помещения; если объем взрывоопасной среды превышает 5% объема помещения, к взрывоопасным относят все помещение.

Взрывоопасные зоны подразделяют на классы: В-I – взрывоопасные среды могут образовываться при нормальных режимах эксплуатации оборудования; В-Iа – то же, только при его неисправностях или авариях; В-Iб – то же, что и для В-Iа при работе с в-вами, имеющими ниж. КПВ 15% по объему и более или обладающих резким запахом, способностью быстро улетучиваться из помещения и т. д.; В-Iв – около наружных установок с горючими газами либо легковоспламеняющимися жидкостями; В-II и В-IIа – пылевоздушные взрывоопасные среды могут образовываться

соотв. при нормальных и аварийных условиях работы оборудования. К пожароопасным зонам (П-I, П-Iа, П-II) относят помещения или пространство около наружных установок, где находятся горючие жидкости и пыли с ниж. КПВ более 65 г/м^3.

зависимости от класса взрыво- или пожароопасной зоны используют электрооборудование: а) взрывонепроницаемое; б) с масляным наполнением пространства, где размещены искрящие элементы; в) продуваемое под избыточным давлением, и др. Электрооборудование подбирают с учетом категории и группы взрывоопасной среды. Ее категория характеризуется критич. зазором между фланцами защитного кожуха, при к-ром перестает обеспечиваться эффект действия огнепреградителей, а группа – т-рой самовоспламенения среды.

Искры, образуемые при разрядах статич. электричества, также м. б. источником зажигания. Накопление электрич. зарядов происходит при трении материалов (напр., полимерных), уд. электрич. проводимость к-рых превышает 10^4 Ом·м. Для защиты от статич. электризации предусмотрены меры по предотвращению образования зарядов (ограничение скоростей перемещения диэлектриков по трубопроводам, очистка газовых потоков от твердых частиц, заземление технол. оборудования, применение *антистатиков*) и их быстрой нейтрализации (увлажнение среды, ионизация воздуха).

При коротких замыканиях в электропроводках П. о. представляют не только дуговые разряды, возникающие непосредственно в зоне замыкания, но и образующиеся при этом искры – частицы металлов. Наиб. опасны алюминиевые частицы, имеющие размеры от неск. мкм до 3 мм, т-ру 2000–2600 °С, скорость разлета до 8 м/с и продолжительность горения 2–12 с. Эти частицы способны зажечь мн. твердые горючие материалы даже при падении с высоты до 50 м. Профилактика пожаров от частиц металлов заключается в удалении горючих материалов от воздушных линий электропередачи и трасс электропроводок, выполненных незащищенными изолир. проводами, на расстояния, на к-рых частицы теряют свою зажигающую способность (25–50 м).

Искры, возникающие в результате трения и удара (т. наз. мех. искры), представляют собой горящие частицы, отрываемые при мех. воздействиях на твердые материалы. При этом искры от удара более опасны, чем искры от трения. Опасность мех. искр определяется природой трущихся или соударяемых материалов. Наиб. опасны углеродсодержащие материалы и их сплавы (сталь, чугун и др.). Для предупреждения образования мех. искр во взрывоопасных цехах допускается применение лишь омедненного или луженого инструмента, а трущиеся части машин должны быть выполнены из разнородных материалов. В таких помещениях полы изготовляют из неискрящих материалов, а обслуживающий персонал может находиться только в снец. обуви, подбитой медными гвоздями.

Самый опасный источник пожара – открытое пламя, вызывающее зажигание разл. горючих систем практически во всех случаях. Поэтому при необходимости проведения ремонтных огневых (напр., сварочных) работ предусмотрены особые меры предосторожности. Источником зажигания могут служить также нагретые детали технол. оборудования. Вследствие этого во взрывоопасных помещениях т-ра таких деталей не должна превышать 80% от т-ры самовоспламенения используемых в-в и материалов.

Зонирование территории предприятий заключается в такой генеральной планировке их при проектировании, при к-рой пожар, возникший на к.-л. объекте, в наим. степени будет угрожать др. объектам. Для этого сооружения с повышенной П. о. располагают с подветренной стороны. Склады и резервуары легковоспламеняющихся и др. горючих жидкостей размещают в более низких местах для того, чтобы разлившиеся при пожаре жидкости не могли стекать к нижележащим сооружениям. Котельные, литейные цехи и установки с открытым огнем, из к-рых могут выбрасываться раскаленные частицы, располагают с подветреной стороны по отношению к складам легковоспламеняющихся жидкостей, горючих газов и т. п.

Противопожарные разрывы и преграды. Разрывы – минимально допускаемые расстояния между зданиями и сооружениями, при к-рых пожар не может распространиться с одного объекта на другой. Такие разрывы назначаются, согласно нормам, с учетом категорий зданий и сооружений по П. о. и взрывоопасности, их огнестойкости, конструктивных особенностей. Преграды – спец. конструкции (стены, перегородки, перекрытия, двери, ворота, люки, тамбур-шлюзы, окна), обладающие повыш. огнестойкостью и препятствующие распространению пожара в зданиях и сооружениях. В соответствии с нормами противопожарные стены, напр., должны иметь предел огнестойкости не менее 2,5 ч, а двери, ворота и т. д. – не менее 1,2 ч.

Эвакуация людей. Для обеспечения безопасной эвакуации людей при пожаре в зданиях устраиваются т. наз. пути эвакуации, проектируемые согласно нормам. Условие безопасной эвакуации: $\tau_р \leqslant \tau_н$, где $\tau_р$ – времена эвакуации, рассчитываемые в зависимости от числа людей, длины и ширины путей эвакуации; $\tau_н$ – нормативное время эвакуации, определенное исходя из условия предотвращения воздействия на людей опасных факторов пожара, значения к-рых превышают предельно допустимые, с учетом назначения зданий, их этажности, огнестойкости, объема помещений и др. Как правило, число эвакуац. выходов из зданий, помещений и с каждого этажа должно быть не менее двух, ширина путей эвакуации – не менее 1 м, дверей – не менее 0,8 м.

Снижение задымляемости зданий и их отдельных частей осуществляется через оконные, аэрационные фонари и иные конструктивные проемы (воздуховоды, ворота и т. д.), а также с помощью устройств противодымной защиты зданий. Эта защита достигается конструктивными, объемно-планировочными и спец. инженерными решениями, посредством к-рых обеспечивается подпор воздуха на лестничных клетках, разрежение его на этажах, где возник пожар, удаление дыма из здания и его частей. Для дымоудаления предусматриваются вытяжные дымовые шахты, оборудованные мех. вентиляцией. Имеются также устройства, действие к-рых основано на естеств. гравитац. газообмене зданий с окружающей средой.

Пожарная сигнализация предназначена для своевременного оповещения людей о возникшем пожаре. Она состоит из пожарного извещателя, преобразующего проявления пламени (излучение теплоты, света, выделение дыма) в электрич. сигналы, и приемного устройства. Системы сигнализации м. б. ручными (срабатывают при нажатии человеком кнопки извещателя) и автоматическими. Пожарные извещатели бывают тепловые, световые, дымовые, ультразвуковые, комбинированные (см. *Сигнализаторы загорания*). Контроль за образованием взрывоопасных сред в помещениях осуществляется с помощью ручных переносных индикаторов и автоматич. стационарных *сигнализаторов горючих газов*.

Противопожарная защита

Противопожарная защита направлена на ликвидацию возникших пожаров и взрывов. Меры защиты: устройство противопожарного водоснабжения; обеспечение первичными ср-вами пожаротушения; организация оперативной деятельности подразделений пожарной охраны; устройство установок пожаротушения и взрывоподавления.

Противопожарное водоснабжение проектируется в соответствии со спец. нормами и представляет собой совокупность мероприятий по обеспечению объектов водой с помощью устройства насосных станций и пожарных водопроводов. Последние подразделяются на наружные (вне зданий) и внутренние. Наружные водопроводы м. б. высокого и низкого давления и оборудованы устройствами для забора и подачи воды – т. наз. гидрантами. Внутр. водопроводы снабжаются пожарными кранами и подсоединен-

ными к ним пожарными рукавами и ручными стволами, размещаемыми в легкодоступных местах.

Средства пожаротушения. К т. наз. первичным ср-вам относятся внутр. пожарный водопровод, огнетушители, а также кошма, песок и др. подручные ср-ва изоляции очага пожара от воздуха. Огнетушители предназначены для ликвидации загораний и пожаров в начальный момент их возникновения и приводятся в действие вручную. Они подразделяются: по типу заряда – на водяные, пенные (химпенные, воздушно-пенные), порошковые, хладоновые, углекислотные; в зависимости от емкости сосудов, в к-рых содержатся огнетушащие в-ва (см. *Огнетушащие вещества и составы*), – на ручные (объем до 10 л) и передвижные (св. 25 л).

Тушение пожаров подразделениями пожарной охраны осуществляется с помощью пожарных автомобилей, к-рые делятся на автоцистерны, доставляющие на пожар воду и р-ры пенообразователей, и специальные (порошковые, аэродромные и др.). Стационарные установки пожаротушения служат для ликвидации пожаров в начальной стадии их возникновения без участия людей. Эти установки, размещаемые в зданиях и сооружениях, а также применяемые для защиты наружных технол. установок, м. б. автоматическими и ручными с дистанц. пуском. По типам используемых огнетушащих составов их подразделяют на водяные, пенные, газовые, порошковые. Водяные и пенные установки представляют собой разветвленные системы трубопроводов с отверстиями, закрывающимися спец. устройствами – т. наз. головками, через к-рые под давлением подается вода или р-р пенообразователя. В зависимости от устройства головок различают спринклерные и дренчерные установки.

Спринклерная установка обеспечивает автоматич. орошение водой (пеной) очага пожара с помощью запорной головки-спринклера, оборудованного легкоплавким замком и вскрывающегося по достижении определенной т-ры (обычно 72 °С). Дренчерная установка включается от общего клапана группового действия, управляемого вручную или автоматически по сигналу пожарного извещателя; головка-дренчер – открытое устройство, разбрызгивающее воду (пену) гл. обр. в радиальных направлениях (розеточный ороситель) или преим. по полукругу (лопаточный ороситель).

Газовые и порошковые установки реализуют, как правило, объемный способ тушения пожара, основанный на создании в защищаемом помещении среды, не поддерживающей горения. В качестве огнетушащих в-в в газовых установках используют диоксид углерода и хладоны, в порошковых – гидрокарбонаты Na. Посредством установок объемного тушения (обычно газовых) достигается также флегматизация – предупреждение образования взрывоопасных сред.

Лит.: Розловский А. И., Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами, 2 изд., М., 1980, Кимстач И. Ф., Девлишев П. П., Евтюшкин Н. М., Пожарная тактика, М., 1984; Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник, М., 1987; Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. В 2-х кн., под ред А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко, М., 1990. *А. Н. Баратов.*

ПОЗИТИ́ВНЫЙ ПРОЦЕ́СС, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

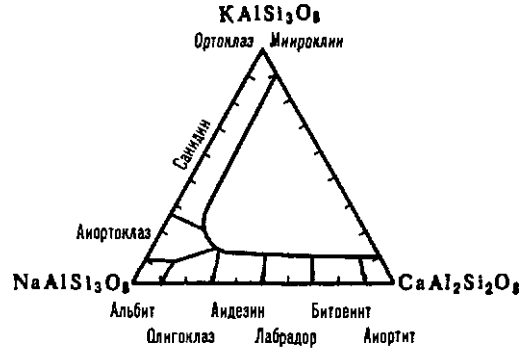
ПОЗИТРО́Н, см. *Элементарные частицы.*

ПОЗИТРО́НИЙ, см. *Мезонная химия.*

ПОЛЕВЫ́Е ШПА́ТЫ, группа наиб. распространенных породообразующих минералов; составляют ок. 50% массы земной коры. Представляют собой изоморфные смеси алюмосиликатов K, Na и Ca; общая ф-ла $M(Si, Al)_4O_8$, где M – преим. K^+, Na^+, Ca^{2+}, реже Ba^{2+}, NH_4^+, иногда (в следовых кол-вах) Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, РЗЭ. Отношение Al : Si составляет 1 : 3 или 2 : 2, если M – соотв. одно- или двухвалентный катион.

Состав большинства П. ш. определяется соотношением компонентов тройной системы $NaAlSi_3O_8$ – $KAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$. Выделяют две серии минералов: 1) щелочные – изоморфные смеси $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$; 2) плагиоклазы – изоморфные смеси $NaAlSi_3O_8$ и $CaAl_2Si_2O_8$.

При высоких т-рах существуют непрерывные ряды твердых р-ров в пределах каждой серии (см. рис.). Среди плагиоклазов различают (в скобках указано содержание $CaAl_2Si_2O_8$ в мол. %): альбит (0–10), олигоклаз (10–30), андезин (30–50), лабрадор (50–70), битовнит (70–90) и анортит (90–100). Среди щелочных П. ш. выделяют (в скобках указано содержание $NaAlSi_3O_8$ в мол. %): санидин (0–63), ортоклаз (0), микроклин (0), представляющие собой полиморфные модификации $KAlSi_3O_8$, и анортоклаз (63–90).



Области существования высокотемпературных твердых р-ров в полевых шпатах.

При низких т-рах твердые р-ры щелочных П. ш. распадаются на натриевую и калиевую фазы, а в системе $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$ получаются плагиоклазы сложной доменной структуры с содержанием $NaAlSi_3O_8$ 2–16, 48–58 и 70–90 мол. %. При распаде этих плагиоклазов образуются т. наз. прорастания – специфич. весьма сложные структуры, что в случае олигоклаза и лабрадора приводит к иризации (т. е. появлению радужной игры цветов на гранях и плоскостях спайности при прохождении через них света).

Основа кристаллич. структуры П. ш. – трехмерный каркас, построенный из тетраэдров SiO_4 и AlO_4, связанных между собой вершинами. Тетраэдры в каркасе сочленяются таким образом, что образуют четырехчленные кольца, к-рые в свою очередь объединяются в колечато-зигзагообразные цепочки, вытянутые параллельно кристаллографич. оси *a*. Между соседними цепочками имеются крупные полости, в к-рых располагаются катионы щелочных или щелочно-земельных металлов, координированные в зависимости от их размера с девятью (в случае K) или шестью-семью (Na, Ca) ионами кислорода.

Симметрия структуры с катионами Na^+ и Ca^{2+} триклинная. Калиевые П. ш. могут быть как триклинными (микроклин), так и моноклинными (санидин, ортоклаз). В зависимости от расположения атомов Al и Si по возможным тетраэдрич. позициям калиевые П. ш. бывают упорядоченными (определенные позиции заняты только атомами Al), разупорядоченными (атомы Al и Si распределены статистически) и с промежут. степенью упорядоченности. Разупорядоченные П. ш., как правило, высокотемпературные, упорядоченные – низкотемпературные.

Т-ра плавления чистого $KAlSi_3O_8$ при атм. давлении 1150 °С. Чистые альбит $NaAlSi_3O_8$ и анортит $CaAl_2Si_3O_8$ при давлении 10^5 Па плавятся при 1118 и 1550 °С соответственно. В присутствии H_2O при повышении давления т-ра плавления П. ш. понижается, и при $5 \cdot 10^8$ Па альбит, напр., плавится при 750 °С, анортит – при 1225 °С. Кристаллизующийся плагиоклаз всегда содержит больше ионов Ca^{2+}, чем жидкость, с к-рой он находится в равновесии.

Твердость П. ш. по минералогич. шкале 6–6,5; плотн. 2500–2800 кг/м^3. П. ш. бесцветны, однако мельчайшие включения оксидов железа и др. в-в придают им разл. окраску.

Известны две полиморфные модификации бариевого П. ш. $BaAl_2Si_2O_8$ – цельзиан и парацельзиан, а также П. ш. состава $NH_4AlSi_3O_8$ (бадингтонит) и $NaBSi_3O_8$ (ридмерджнерит).

Синтезированы искусств. аналоги П. ш., напр. $KFeSi_3O_8$, $RbAlSi_2O_8$, $NaGaSi_3O_8$, $CaGaSi_2O_8$, $KAlGe_3O_8$, $KGaGeO_8$.

Наиб. пром. интерес представляют калиевые П. ш., к-рые используют в произ-ве фарфора. Самые богатые калием П. ш. применяют для получения электрокерамики, особо чистые сорта идут на изготовление фарфоровых зубов и спец. опалесцирующих стекол. В произ-ве глазури, эмалей, опалесцирующих стекол используют плагиоклазы с высоким содержанием Na. Окрашенные и иризирующие разновидности П. ш.– поделочные камни. Порода, богатая лабрадором (лабрадорит), применяется в качестве облицовочного материала.

Лит.: Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж., Породообразующие минералы, пер. с англ., т. 4, М., 1966; Августиник А. И., Керамика, 2 изд., Л., 1975; Каменцев И. Е., Сметанникова О. Г., в кн.: Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты), Л., 1983, с. 245; Патнис А., Мак-Коннел Дж., Основные черты поведения минералов, пер. с англ., М., 1983; Доиней Дж., в кн.: Минералогическая энциклопедия, под ред. К. Фрея, пер. с англ., Л., 1985, с. 259–62. *Г. К. Кривоконева.*

ПОЛЕ́ЗНЫЕ ИСКОПА́ЕМЫЕ, прир. минер. образования земной коры, хим. состав и физ. св-ва к-рых позволяют эффективно применять их в разл. отраслях народного хозяйства. По пром. использованию обычно делятся на металлические, *неметаллические полезные ископаемые*, горючие (или каустобиолиты) и гидроминеральные П. и. Металлические П. и. представлены *рудами* черных (Fe, Cr, Mn, Ti), цветных (Cu, Zn, Pb, Al и др.), редких (Ta, Nb, Be, Zr, Li, Sc и др.) и радиоактивных (U, Th, Ra) металлов, а также благородными металлами (Au, Ag, Pt, Os, Ir, Rh, Pd, Ru). Неметаллические П. и. включают горнохим. сырье (напр., апатит, фосфорит, барит), сырье для извлечения пром. минералов (асбесты, слюды, графит, драгоценные и поделочные камни и др.), пром. горные породы (глины, пески, граниты и т. д.). Горючие П. и. включают *нефть, газы природные горючие, каменный уголь* и *бурый уголь, торф* и *горючие сланцы*. К гидроминеральным П. и. относятся подземные (в т. ч. термальные) пресные воды и *минеральные воды*, к-рые могут содержать I, Br, B и др. Термальные воды используют в энергетике.

П. и. бывают твердыми, жидкими и газообразными, что определяет специфику их добычи и обогащения. Различают простые и комплексные П. и. Из последних можно получить неск. компонентов, к-рые применяют в народном хозяйстве. Так, из полиметаллич. руд норильского типа извлекают Cu, Ni, Co, Pt и платиновые элементы, Se, Te. Постоянное совершенствование технологии приводит к росту числа извлекаемых из П. и. элементов.

По происхождению П. и. делятся на магматогенные, метаморфогенные и экзогенные. Каждая из этих групп имеет более дробное деление. Первые (руды Cr, Fe, Ti, Ni, Ta, Nb, Zr, Pt, платиновых металлов и др.) образуются при внедрении в земную кору и остывании магматич. расплавов. Метаморфогенные залежи (напр., железные руды Криворожского бассейна, золото и урановые руды Юж. Африки) возникают при высоких давлениях и т-рах в глубоких недрах. В тех же условиях в процессе метаморфизма горных пород могут образовываться месторождения мрамора, графита и др. Экзогенные П. и. (осадочные месторождения горючих ископаемых, строит. материалов, россыпи Au, Pt, алмазов, руды U, Cu, S и др.) возникают в результате процессов, обусловленных внешними по отношению к Земле источниками энергии (преим. солнечным излучением),– при действии ветра, прир. вод, ледников и т. д.

Источники в-ва, послужившего основой при образовании П. и., подразделяются на мантийные (или базальтовые) магмы, коровые (или гранитные) магмы и осадочный чехол. Их формирование происходило в архейскую, протерозойскую, рифейскую, палеозойскую, мезозойскую и кайнозойскую эры, т. е. на протяжении ок. 3 млрд. лет.

Скопления П. и. представляют собой месторождения. Они относятся к открытым, если обнажаются на земной пов-сти, или к закрытым (слепым), если полностью находятся в недрах. Месторождение наз. промышленным, если его эксплуатация экономически целесообразна. Скопления П. и., к-рые не отвечают этому требованию, относятся к непромышленным. При изменении технико-экономич. условий непромышленные месторождения могут стать промышленными. Требования к качеству и кол-ву П. и. (кондиции) изменяются с изменением потребностей и технологий переработки и использования конкретного вида минер. сырья. Запасы П. и., т. е. их кол-во, находящееся в недрах, подсчитывают в тоннах (нефть, уголь, руды), кг (золото и др. благородные металлы), каратах (алмазы), $м^3$ (прир. газ, строит. материалы). С учетом возможности практич. применения в народном хозяйстве запасы П. и. делятся на балансовые и забалансовые, к-рые соотв. уже используются или пока являются резервом пром-сти.

При добыче и обогащении П. и. происходит существ. воздействие на природу. Извлечение из недр на пов-сть и переработка значит. масс П. и. включает в прир. миграц. процессы большое число хим. элементов. Многие из них загрязняют воду, воздух, пищ. продукты. Наиб. токсичны металлы (Hg, Sb, Cd, Pb, V, Cr, Cu, Ni, Zn), а также As, F и S. Загрязнение окружающей среды горнодобывающими предприятиями происходит: 1) пылевыми выбросами при открытых горных выработках; 2) вследствие размыва отвалов хвостов обогатит. фабрик; 3) стоками водоотлива из подземных горных выработок и карьеров; 4) стоками обогатит. фабрик после очистных сооружений; 5) при транспортировке руд и концентратов. Металлургические или хим. предприятия по нереработке П. и. также загрязняют природу. Специфич. влияние каждого предприятия определяется геолого-геохим. особенностями разрабатываемых месторождений П. и. Опасными считаются геохим. аномалии, сформировавшиеся вокруг горнодобывающих или перерабатывающих предприятий в почвах, растениях и водных системах, если концентрации хим. элементов превышают предельно допустимые. При разработке соответствующих природоохранных мероприятий для каждого эксплуатируемого месторождения необходимо учитывать законы о недрах.

Минер. богатства Земли невозобновимы, поэтому важной проблемой становится наиб. эффективное и комплексное использование минер. сырья, резкое уменьшение его потерь при добыче и переработке.

Лит.: Обзор минеральных ресурсов стран капиталистического мира (капиталистических и развивающихся стран), М., 1974; Смирнов В. И., Геология полезных ископаемых, М., 1982; Охрана окружающей среды при проектировании и эксплуатации рудников, М., 1985; Сборник руководящих материалов по геолого-экономической оценке месторождений полезных ископаемых, т. 1–3, М., 1985–86. *Л. Ф. Бориценко.*

ПОЛИАКРИЛАМИ́Д $[-CH_2CH(CONH_2)-]_n$, полимер *акриламида*. Твердое аморфное белое или частично прозрачное в-во без запаха; мол. м. 10^4–10^7 (в зависимости от условий получения); плотн. 1,302 г/$см^3$ (23 °С); т. стекл. ~ 190 °С. Раств. в воде, морфолине, формамиде, глицерине, этиленгликоле, ледяной уксусной к-те; набухает в пропионовой к-те, диметилсульфоксиде и пропиленгликоле; не раств. в спиртах, кетонах, ДМФА и неполярных р-рителях. Зависимость между характеристич. вязкостью $[\eta]$ ($см^3$/г) р-ров П. и его средневязкостной мол. массой $\bar{M}_\eta$ выражается ур-ниями: $[\eta] = 2{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_\eta^{0{,}70}$ (в 10%-ном р-ре NaCl, 25 °С), $[\eta] = 3{,}73 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_\eta^{0{,}66}$ (в 1 М р-ре $NaNO_3$, 30 °С).

Св-ва сухого П. не изменяются при длит. хранении, он стоек к действию масел, жиров, восков; при т-рах выше 60 °С в П. происходят деструктивные процессы, что может привести к потере р-римости в воде. Водные р-ры П. подвержены действию микроорганизмов. Вязкость водных р-ров (концентрация менее 15%) уменьшается при повышении т-ры и скорости сдвига, под действием остаточных радикальных инициаторов в результате деструкции основных цепей макромолекул. Стабилизируют р-ры *антиоксидантами* (в кол-ве 0,01–5,0% по массе). Направленную деструкцию (напр., под действием $K_2S_2O_8$ при 50–60 °С) используют для регулирования мол. массы П. в интервале 10^4–10^6 при фиксированном ММР.

Р-ции по амидным группам используются для модифицирования П. Так, при щелочном гидролизе при нагр. амидные

группы (до 70%) превращаются в группы COONa, при кислотном гидролизе – в группы COOH (р-ция осложняется имидизацией и потерей р-римости), под действием NaClO в щелочной среде (р-ция Гофмана) – в группы NH_2 (до 95%), при взаимод. с формальдегидом и диметиламином или др. вторичным амином в водной среде (р-ция Манниха) – в группы $CONHCH_2(CH_3)_2$ (р-ция сопровождается образованием метилоламидных, карбоксильных групп и др.).

В пром-сти П., а также сополимеры акриламида (с метакриловой и акриловой к-тами, их солями и эфирами, акрилонитрилом, 2-метил-5-винилпиридином) получают радикальной полимеризацией и соотв. сополимеризацией мономеров. Крупнотоннажные произ-ва П. осуществляют: в 8–10%-ных водных р-рах под действием окислит.-восстановит. систем, получая гелеобразный П. с мол. м. $(3–5)\cdot10^6$, к-рый, однако, трудно транспортировать, хранить и перерабатывать; в конц. водных р-рах ($\geq 20\%$), в обратных эмульсиях и суспензиях под действием хим. инициаторов или ионизирующего излучения, получая П. с мол. м. $\sim 10^7$. Наиб. широко применяемый сополимер акриламида с солями акриловой к-ты производят, кроме того, полимеризацией акриламида в присут. щелочных агентов и щелочным гидролизом П. в обратных эмульсиях и суспензиях.

Осадит. полимеризацией акриламида в орг. р-рителе (одноатомные спирты, ацетон), являющемся р-рителем для мономера и осадителем для П., получают П. с мол. м. $10^4–10^5$.

П. и сополимеры акриламида – эффективные флокулянты, шлихтующие добавки, флотореагенты, диспергаторы, загустители, агенты уменьшения гидродинамич. сопротивления жидкостей, структурообразователи для почв и др.

Лит.: Николаев А. Ф., Охрименко Г. И., в кн.: Водорастворимые полимеры, Л., 1979; Громов В. Ф., Хомиковский П. М., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 11, с. 1943–67; Громов В. Ф., Телешов Э. Н., «Пластические массы», 1984, № 10, с. 9–13; Нагель М. А., Куренков В. Ф., Мягченков В. А., «Химия и хим. технология», 1988, т. 31, № 7, с. 3–13; Курсиков В. Ф., Байбурдов Т. А., «Химия и хим. технология», 1989, т. 32, № 7, с. 3–15; Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A., «Europ. Polym. J.», 1980, v. 16, № 12, p. 1229–39; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 10, N.Y., 1980, p. 489–523.

В. Ф. Куренков, Т. А. Байбурдов, В. А. Мягченков.

ПОЛИАКРИЛА́ТЫ, полимеры эфиров акриловой к-ты общей ф-лы $[—CH_2CH(COOR)—]_n$. Наиб. практически важны поли-*н*-алкилакрилаты: при $R = C_2–C_{12}$ П. – аморфные полимеры с низкой т-рой стеклования (см. табл.), при $R > C_{12}$ кристаллизуются с участием боковых цепей и по внеш. виду напоминают парафины. Стереорегулярные П. с разветвленными боковыми радикалами $R = C_3–C_4$, получаемые анионной полимеризацией, кристаллизуются с участием осн. цепи. П. циклич. спиртов (циклогексанола и др.) – жесткие полимеры, П. ненасыщ. спиртов (напр., аллилового) – хрупкие стеклообразные сетчатые полимеры.

П. раств. в собств. мономерах, ароматич. углеводородах, низшие гомологи ($R = C_1–C_6$) р-римы также в ацетоне; с дальнейшим увеличением длины R улучшается р-римость в менее полярных р-рителях и снижаются бензо- и маслостойкость. Химически стойки, устойчивы к действию света и O_2. При 80–100 °С П. легко гидролизуются р-рами щелочей с образованием полиакриловой к-ты, выше 150 °С спиваются с выделением летучих продуктов и мономера (ок. 1%). С увеличением длины *н*-алкильного радикала от C_1 до C_8 прочность и плотность П. снижаются, эластичность и морозостойкость возрастают. Для полиметил-, полиэтил- и полибутилакрилатов $\sigma_{разр}$ и относит. удлинение составляют соотв.: 6,93 МПа и 750%, 0,23 МПа и 180%, 0,02 МПа и 2000%.

СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИКАЛЬНОЙ* ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

R	Т. стекл., °С	Т. пл., °С
CH_3	8 (10)	—
C_2H_5	от –20 до –25 (–25)	—
C_3H_7	от –45 до –50	—
$CH(CH_3)_2$	от –5 до –10 (–11)	(162)
C_4H_9	от –50 до –55	—
$C(CH_3)_3$	40–45 (72)	(198–200)
$C_{16}H_{33}$	от –60 до –70**	39 (36)

* Значения для П., полученных анионной полимеризацией, приведены в скобках. ** Получено экстраполяцией зависимости т-ры стеклования от длины R.

Получают П. радикальной полимеризацией акрилатов преим. в эмульсии, а также в массе, р-ре и суспензии в присут. пероксидных инициаторов. Акрилаты легко сополимеризуются с винилхлоридом, акрилонитрилом, стиролом и др. Наиб. важные сополимеры – *акрилатные каучуки.* Применяют П. для произ-ва листов и пленок, протезов зубов, как связующие для слоистых пластиков. Водные дисперсии (роплекс) полимеров метил-, этил- и бутилакрилатов и их сополимеров с метилметакрилатом используют для приготовления лакокрасочных материалов и клеев (см. *Полиакриловые лаки, Клеи синтетические*), пропиточных составов для бумаги, кожи, древесины и тканей.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 35; Plate A., Shibaev V. P., Comb-shaped polymers and liquid crystals, N.Y.–L., 1987.

В. П. Шибаев.

ПОЛИАКРИ́ЛОВАЯ КИСЛОТА́ (поликарбоксиэтилен) $[—CH_2CR(COOH)—]_n$, где $R = H$, полимер *акриловой кислоты.* Получают радикальной полимеризацией акриловой к-ты в водном р-ре или в среде орг. р-рителей; процесс экзотермичен. П. к. и ее соли – стеклообразные хрупкие беспл. полимеры; для к-ты т. стекл. 106 °С, для ее Na-соли 230 °С [для полиметакриловой к-ты (в ф-ле $R = CH_3$) т. стекл. 228 °С, для ее Na-соли 310 °С]. При нагр. к-ты происходит ангидридизация с образованием преим. циклич. ангидридных звеньев, выше 250 °С – декарбоксилирование и сшивание. П. к. образует прочные комплексы с ионами переходных металлов. Хорошо раств. в воде, диоксане, метаноле, этаноле, формамиде, ДМФА, не раств. в своем мономере, ацетоне, диэтиловом эфире, углеводородах. Соли щелочных металлов П. к. раств. только в водных средах, соли щел.-зем. металлов нерастворимы. Диоксан при 30 °С для П. к. – θ-растворитель; соотношение между характеристич. вязкостью $[\eta]$ и мол. массой M имеет вид: $[\eta] = 7{,}6\cdot10^{-2}\cdot M^{0{,}5}$ см^3/г. Для Na-соли П. к. θ-растворитель – 1,5 н. водный р-р NaBr при 15 °С, для него: $[\eta] = 0{,}165\cdot M^{0{,}5}$ см^3/г.

П. к. – слабый полиэлектролит; в бессолевом водном р-ре pK_a 4,8 и почти линейно возрастает с увеличением степени нейтрализации (α), в точке полунейтрализации pK_a 6,8. Вязкость водного р-ра П. к. возрастает при увеличении α; для водных р-ров П. к. и ее солей характерен полиэлектролитный эффект (см. *Полиэлектролиты*).

Применяют П. к. и ее соли в виде водных р-ров: как стабилизаторы и флокулянты коллоидных систем в технол. процессах; структурообразователи и загустители; связующие при создании, напр., пломбировочных материалов (в медицине); антистатики для волокон и кож; для получения поликомплексов (см. *Полимер-полимерные комплексы*). П. к. – носитель лек. и физиологически активных в-в, ферментов, ее Fe-соли обладают кровоостанавливающей способностью. Сшитые полимеры и сополимеры акриловой к-ты – ионообменные, в т. ч. комплексообразующие, смолы. Об эфирах П. к. см. *Полиакрилаты.*

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 39; Polymer handbook, 2 ed., N.Y., 1975.

А. Б. Зезин.

ПОЛИАКРИ́ЛОВЫЕ ЛА́КИ (акриловые лаки), получают на основе след. пленкообразователей: 1) термопластичных гомо- или сополимеров акрилатов и метакрилатов (используют гл. обр. сополимеры метилметакрилата с метил- или бутилакрилатом, с этил-, этилгексил- или гептадецилметакрилатом); 2) термореактивных олигомеров – продуктов сополимеризации акрилатов или метакрилатов с акриловым мономером, содержащим функц. группы, напр. гидроксильные, карбоксильные, амидные, и виниловым мономером, напр. стиролом. Широко распространены акриловые плеикообразователи, содержащие метилольные группы; синтезируют их, напр., сополимеризацией акриламида, стирола и

акрилатов с послед. взаимод. продукта р-ции с формальдегидом.

П. л.–р-ры или дисперсии пленкообразователя в орг. р-рителях (смеси сложных эфиров, кетонов, спиртов, ароматич. и алифатич. углеводородов) и воде, в отсутствие р-рителя–*порошковые краски* или жидкие композиции радиац. отверждения. В состав П. л. могут входить модификаторы св-в–пластификаторы (фталаты, адипинаты, себацинаты), кремнийорг. соед., производные целлюлозы или др. П. л. на основе термореактивных пленкообразователей, не являющихся самоотверждающимися, содержат также отвердители (напр., меламино-формальд. или эпоксидные смолы, полиизоцианаты); для снижения т-ры отверждения и ускорения высыхания вводят катализаторы–*п*-толуолсульфокислоту, октаноат и нафтенат Zn, третичные амины. При получении эмалей, грунтовок, шпатлевок в П. л. диспергируют неорг. пигменты (TiO_2, железооксидные, кроны и др.), орг. пигменты, наполнители (напр., мел, тальк, аэросил).

На защищаемые пов-сти П. л. наносят гл. обр. методами пневматического и электрораспыления, а также окунанием, кистью валками; водорастворимые материалы наносят преим. методом электроосаждения (см. *Лакокрасочные покрытия*).

Материалы на основе термопластичных пленкообразователей высыхают в результате испарения р-рителей в течение 1–2 ч при 18–20 °С (холодная сушка), термореактивные композиции отверждаются вследствие протекания хим. р-ций в течение 30–40 мин при 80–150 °С (см. также *Отверждение*).

Оптим. толщина лаковых пленок составляет 15–20 мкм, эмалевых–ок. 50 мкм. П. л. обладают хорошей адгезией к металлам, пористым пов-стям, покрытиям на основе мн. пленкообразователей, высокими физ.-мех. св-вами и декоративными качествами. Благодаря высоким водо-, свето-, атмосферостойкости, устойчивости в разб. щелочах, сохранению блеска и эластичности срок службы этих материалов достигает 7–10 лет. Важная особенность П. л.–возможность варьировать в широком интервале их св-ва в зависимости от хим. состава пленкообразователя. В целом показатели св-в термоотверждаемых композиций выше.

П. л. широко применяют для окраски рулонного металла, автомобилей, самолетов и др. видов транспорта, строит. конструкций из разл. материалов, с.-х. машин, пластмасс, в электротехн., полиграфич., консервной пром-сти; П. л., представляющие собой дисперсии, используют в стр-ве.

Лит.: Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, М., 1971; Гольдберг М. М., Материалы для лакокрасочных покрытий, М., 1972; [Киреева В. Г.], Лакокрасочные материалы на основе акриловых смол, М., 1981 (Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. Лакокрасочная пром-сть).

Л. М. Завалишина.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ [—$CH_2CH(CN)$—]$_n$, линейный полимер *акрилонитрила* белого цвета; мол. м. $(30–100)\cdot10^3$; плотн. 1,14–1,17 г/см^3; т. стекл. 85–90 °С, т. разл. 250 °С; C_p^0 1,51 кДж/(кг·К); ρ_v $10^{11}–10^{12}$ Ом·м; кристаллизуется с трудом. Раств. в полярных р-рителях, напр. в ДМФА, ДМСО, этилен- или пропиленкарбонате, 50–70%-ных водных р-рах LiBr, роданидов NH_4, K или Na, перхлоратов Na, Ca или Ba, $ZnCl_2$, HNO_3 и H_2SO_4. Растворение в к-тах сопровождается гидролизом группы CN. Не раств. и не набухает в спиртах и углеводородах; атмосферо- и светостоек.

При нагр. на воздухе (180–300 °С) происходят термохим. изменения П., сопровождающиеся поглощением O_2 и выделением H_2O, NH_3 (при 220 °С), HCN (при 270 °С) и приводящие к образованию черного неплавкого, негорючего и нерастворимого продукта. Осн. процессы термич. превращения–внутримол. и межмол. циклизация, межмол. сшивание с образованием лестничного пространственно-структурированного полимера. При дальнейшем нагревании такого П. в среде инертного газа до 1000–2000 °С получают углеродные материалы (см. *Углеродные волокна*).

Осн. метод модификации П.–сополимеризация акрилонитрила с разл. виниловыми мономерами (напр., метилакрилатом, винилацетатом, N-винилпиридинием, аллил- и металлилсульфонатами) и варьирование состава сополимера. В пром-сти производят практически только модифицированный П.–двойные или тройные сополимеры, содержание акрилонитрила в к-рых более 85%. Сополимеризация дает возможность повысить р-римость и снизить вязкость р-ров П., уменьшить хрупкость, придать сродство П. к определенной группе красителей, снизить т-ру и уменьшить время превращения П. в углеродные материалы. По др. физ.-хим. св-вам сополимеры практически не отличаются от П.

В пром-сти П. и сополимеры получают гетерогенной (в водных дисперсиях) или гомогенной (в р-ре) радикальной полимеризацией акрилонитрила и соотв. сополимеризацией последнего с добавками сомономеров. Процессы синтеза гомо- и сополимеров принципиально не различаются.

Гетерог. полимеризация имеет ряд особенностей, отличающих ее от классич. вариантов эмульсионной или суспензионной полимеризации. Акрилонитрил частично (~7%) р-рим в воде. Поэтому исходная реакц. смесь, содержащая 12–25% по массе акрилонитрила, представляет собой эмульсию, в к-рой капли акрилонитрила диспергированы в его водном р-ре. Используют р-римые в воде инициирующие системы типа пероксодисульфат Fe(II)–пиросульфит Fe(II), но не применяют эмульгаторы. Полимеризация начинается в водном р-ре и на пов-сти капель акрилонитрила. Образующиеся и выпадающие в обеих фазах частицы полимера содержат захваченные и продолжающие рост макрорадикалы. Следствием этого являются самоускоряющие р-ции (примерно до степени превращ. 20%) и широкое ММР полимера. Для уменьшения разветвленности П. полимеризацию заканчивают при степени превращ. 60–80%; П. выделяют из суспензии (фильтрация, центрифугирование), промывают и сушат.

В гомог. процессе инициатором обычно служит 2,2′-азо*бис*-изобутиронитрил. Скорость процесса и мол. масса П. существенно зависят от природы р-рителя. Так, продолжительность синтеза П. в водных р-рах $ZnCl_2$ или роданида Na, в ДМСО, ДМФА составляет соотв. 1,0–1,5 или 1,5–2,5 ч, 9–10 ч, 12–18 ч. Р-рители тщательно очищают от примесей, вызывающих обрыв цепи. В ряде случаев в реакц. смесь вводят регуляторы скорости роста цепи, напр. изопропиловый спирт при полимеризации в водном р-ре роданида Na. Гомог. полимеризация в р-ре–по существу процесс получения р-ра П. для формования волокон. Для обеспечения мех. св-в волокон необходим П. достаточно высокой мол. массы, обладающий малой разветвленностью макромолекул. С этой целью процесс проводят до степени превращ. мономеров не более 50–70%. Непрореагировавшие мономеры удаляют из р-ра.

По сравнению с гомог. полимеризацией в гетерог. процессе получают П. более высокой мол. массы, при этом в более широком диапазоне можно варьировать составы сополимеров, создавать пром. установки большей единичной мощности. Существ. достоинство полимеризации в р-ре–непосредств. использование полученных р-ров для формирования волокон (отсутствуют стадии выделения, промывки, сушки и растворения полимера). Поэтому в произ-вах волокон все более широко используется процесс получения П. полимеризацией в р-ре; к нач. 80-х гг. выпуск такого П. достиг 30% от общего объема произ-ва этого полимера.

Практически весь П. используют для получения *полиакрилонитрильных волокон.*

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 40–50. См. также лит. при ст. *Полиакрилонитрильные волокна.*

В. Д. Фихман.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИ́ЛЬНЫЕ ВОЛО́КНА (акриловые волокна, иитрон, акрилан, анилана, вольприла, воннел, долан, дралон, зефран, кашмилон, куртель, орлон, торейлон, экслан и др.), синтетич. волокна, получаемые из полиакрилонитрила и сополимеров, содержащих более 85% по массе акрилонитрила. Иногда к П. в. относят и *модакриловые волокна.* П. в. текстильного назначения производят, как правило, из тройных сополимеров: акрилонитрил, сомономер (6–12%), повышающий р-римость сополимера, эластичность и усадочность волокна (метилакрилат, метилмета-

крилат, винилацетат и др.), и сомономер (1–3%), придающий волокну сродство к определенной группе красителей (напр., аллилсульфонат и итаконовая к-та – к катионным красителям, винилпиридин – к кислотным). П. в. техн. назначения производят в осн. из двойных сополимеров (содержание акрилонитрила > 90%) или гомополимера.

Выпускают гл. обр. штапельные (резаные) П. в. или жгут. Нити составляют менее 1% от произ-ва всех П. в.

Получение. В пром-сти П. в. формуют из р-ров по сухому или мокрому способу (см. *Формование химических волокон*). В качестве р-рителей в обоих способах формования используют ДМФА, для мокрого способа – также диметилацетамид, ДМСО и водные р-ры этиленкарбоната (85%-ный), тиоцианата Na (51,5%-ный), $ZnCl_2$ (60%-ный), HNO_3 (65–70%-ные). Р-ры получают либо растворением продуктов гетерог. полимеризации, либо в результате гомог. полимеризации акрилонитрила и сомономеров в р-ре (см. *Полиакрилонитрил*). Р-ры фильтруют и дегазируют. При произ-ве П. в., предназначенных для получения углеродных волокон, р-ры подвергают тонкой фильтрации с целью очистки от мех. примесей размером более 0,5 мкм.

При формовании П. в. по сухому способу используют р-ры с концентрацией полимера 20–35% по массе. Нагретые до 100–130 °С р-ры продавливают через отверстия фильеры в воздушную шахту прядильной машины, где образуются волокна в результате испарения р-рителя из струек р-ра. В шахте поддерживается т-ра 200–280 °С. Полностью удалить р-ритель из П. в. в шахте не удается, и выходящие из нее волокна могут содержать до 12% по массе ДМФА. Их подвергают ориентац. вытягиванию в 5–8 раз и принимают на шпули или в контейнеры со скоростью 200–600 м/мин. Дальнейшая отделка П. в. проводится при меньших скоростях (до 150 м/мин) на др. машинах.

Отделочные операции включают отмывку от р-рителя, сушку, тепловые обработки для регулирования и фиксации усадочности, заключающиеся в кратковрем. прогреве волокна при т-рах выше т-ры стеклования с регулируемым натяжением (или усадкой), а также обработку ПАВ для регулирования фрикц. св-в, уменьшения жесткости и электризуемости волокон.

При произ-ве штапельного П. в. нити со шпуль или из контейнеров объединяют в жгуты, линейная плотность к-рых составляет 50–120 ктекс. Дальнейшие обработки жгутов проводятся непрерывно на линиях, включающих последовательно расположенные машины и аппараты. Отделанные жгуты гофрируют для придания волокнам извитости, необходимой при текстильной переработке, укладывают в товарный контейнер (жгут) или режут на отрезки (штапельки) определенной длины (резаное волокно) и упаковывают.

При мокром способе формования П. в. используют р-ры с концентрацией полимера 10–25% по массе. Р-р продавливают в виде струек через отверстия фильеры в осадительную ванну, представляющую смесь р-рителя с осадителем полимера (как правило, с водой). В результате диффузионного массообмена между струйками р-ра и осадительной ванной происходит изменение состава р-ра, приводящее к осаждению полимера в виде гель-волокон. Сформованные волокна подвергают ориентац. вытягиванию и тем же обработкам, что и П. в., полученные по сухому способу.

Скорости формования (выхода из осадительной ванны) П. в. по мокрому способу значительно ниже, чем по сухому способу, и составляют 5–20 м/мин. Поэтому произ-во П. в. по мокрому способу осуществляется непрерывно на линиях, включающих весь набор машин и аппаратов, необходимых для формования и отделки П. в., т. е. от прядильной машины до гофрировочных и резательных. Скорость выпуска готового волокна с линий составляет 40–120 м/мин.

Специфич. особенность свежесформованных П. в., полученных по мокрому способу, – большая пористость (50–60% объема) и развитая внутр. пов-сть гель-волокон. Это создает возможность быстрого (в течение секунд) и равномерного крашения (т. наз. крашения «в геле» – см. *Крашение волокон*), отбеливания, введения внутрь волокна разл. модификаторов или др. добавок, напр. солей металлов для повышения электропроводности. В результате послед. сушки и удаления влаги поры закрываются (смыкаются стенки) и таким образом происходит фиксация введенного красителя, отбеливателя или др. модификаторов. Красители, матирующие агенты и отбеливатели можно также вводить и в прядильный р-р (крашение в массе) как при мокром, так и при сухом формовании. Обычно этот способ крашения используют для получения наиб. темных окрасок. Для крашения П. в., формуемых по мокрому способу, в темные тона все большее применение находит комбинир. крашение, при к-ром сочетается крашение в массе сравнительно дешевым пигментом (напр., техн. углеродом) для создания фона и окончат. крашение в гелеобразном состоянии со значительно меньшим расходом красителя. Наиб. широко для крашения П. в. и изделий из них используют катионные красители.

Технико-экономич. показатели произ-ва лучше при выработке штапельных П. в. по мокрому способу формования. По этой причине и поскольку П. в. выпускают гл. обр. в виде жгутов и резаных волокон, доля П. в., получаемых по сухому способу формования, составляет менее 20%. Кроме того, достоинства мокрого способа – возможность крашения и модификации волокон «в геле».

Разнообразие вариантов способов получения, широкие возможности изменения составов сополимеров и физ. модификации определяют чрезвычайно большой ассортимент П. в. (ок. 250 торговых марок).

Свойства. Линейная плотн. 0,11–2,5 текс. Для П. в. текстильного назначения: прочность 25–34 сН/текс, относит. удлинение 25–40%, модуль деформации при растяжении 3–5 ГПа. Для П. в. техн. назначения: прочность 40–70 сН/текс, относит. удлинение 10–25%, модуль деформации при растяжении 5–15 ГПа. Прочность П. в. в мокром состоянии на 15–20% ниже прочности сухого волокна. Усадка П. в. в кипящей воде обычно ниже 5%, хотя выпускаются модификации П. в. с усадкой до 25%, предназначенные для получения, напр., объемной пряжи. П. в. термостойки до 150–160 °С, обладают высокой свето- и атмосферостойкостью, устойчивы к действию микроорганизмов, а также к-т и щелочей умеренной концентрации, многих орг. р-рителей, в т. ч. применяемых в хим. чистке (CCl_4, бензин, ацетон, трихлор- и тетрахлорэтилен и др.). Разрушаются в феноле, *м*-крезоле, формалине.

Применение. Бо́льшую часть П. в. используют в чистом виде или смесях с шерстью для изготовления верх. трикотажа. При этом существенно, что деформационные (кривая нагрузка – удлинение) и теплозащитные св-ва П. в. в бо́льшей степени, чем у др. хим. волокон, близки к шерсти. Кроме того, П. в. применяют при произ-ве искусств. меха и ковров, а в смесях с шерстью – одежных и драпировочных тканей. В технике ткани из П. в. используют для фильтрации горячих (до 150 °С) газов. В значительном и быстро увеличивающемся объеме П. в. техн. назначения применяют в качестве армирующих добавок при получении спец. бетонов, взамен асбеста при изготовлении волокнистопементных кровельных плит, труб и т. п. материалов. Быстро развивается произ-во П. в., предназначенных для переработки в разл. виды *углеродных волокон*.

Мировое произ-во П. в. 2,1–2,2 млн. т/год (1985), в т. ч. в Зап. Европе ок. 800 тыс. т/год, в США 300 тыс. т/год, Японии 350 тыс. т/год, в СССР 96,9 тыс. т/год (1986).

Пром. произ-во П. в. впервые освоено в США (по сухому способу) в 1946.

Лит. Пакшвер Э. А., в кн.: Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К. Е. Перепелкина, М., 1973; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 702–10; Циперман В. Л., Нестерова Л. П., Полиакрилонитрильные волокна (типы, свойства, области применения, производители), М., 1984 (Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. Синтетические волокна).

В. Д. Фихман

ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНА́ТЫ И ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРА́ТЫ (полиалкиленмалеинаты и полиалкиленфумараты, полималеинаты и др.), олигомеры общей ф-лы

$$H—[(—OROOCCH=CHCO—)_x(—OROOCR'CO—)_y]_n—OH$$

Обычно R = Alk, аралкил; R′ = Alk, Ar; $x = 1–5$; $y = 0–5$; $n = 1–20$.

Вязкие жидкости (η $10^2–10^6$ Па·с) или твердые обычно аморфные в-ва от бесцветных до окрашенных в темно-коричневый цвет; мол. м. 500–3000; плотн. 1,1–1,5 г/см^3; n_D^{20} 1,48–1,58 (в зависимости от состава олигомера). Большинство П. и п. прозрачны (светопропускание в видимой части спектра 87–90%). Раств. во мн. виниловых и аллиловых мономерах, а также в кетонах, сложных эфирах, хлорир. углеводородах, а нек-рые из олигомеров – в ароматич. углеводородах. Полиоксиэтиленфумараты и полиоксиэтиленмалеинаты раств. в воде. П. и п. не раств. в уайт-спирите, бензине и гептане.

Получают поликонденсацией малеинового ангидрида (иногда малеиновой и фумаровой к-т) с алифатич., арилалифатич. или алициклич. гликолями и модифицирующими двухосновными к-тами или их ангидридами (возможно, с добавками небольших кол-в моно- или поликарбоновых к-т и одноатомных или полиатомных спиртов). Модифицирующие к-ты и ангидриды (напр., фталевый ангидрид, изо- и терефталевая к-ты, тетра- и гексагидрофталевый, тетрахлор- и тетрабромфталевый, хлорэндиковый ангидриды, янтарная, адипиновая, азелаиновая, себациновая к-ты) вводят в р-цию с основными реагентами для повышения р-римости получаемых олигомеров, улучшения их хим. и огнестойкости или др. св-в. Р-цию осуществляют при соотношении кислотных и спиртовых реагентов, близком к эквимолярному, в расплаве при 170–210 °С или в присут. орг. р-рителей (3–6%), способных к образованию азеотропных смесей с выделяющейся водой. Для синтеза П. и п. вместо гликолей можно использовать окиси олефинов в сочетании с ангидридами дикарбоновых к-т. С целью сокращения продолжительности процесса можно применять катализатор, напр. тетрабутоксититан, фосфаты.

В пром-сти П. и п. получают обычно по периодич. схеме в реакторах из нержавеющей кислотоупорной стали в атмосфере инертного газа, при перемешивании и непрерывном удалении паров выделяющейся в ходе р-ции воды. Процесс завершают за 6–24 ч по достижении кислотного числа 15–45 (степень превращ. функц. групп исходных реагентов 90–95%). Выход от массы исходных реагентов 85–95%. П. и п. стабилизируют ингибиторами радикальной полимеризации (0,001–2%). Побочные р-ции: превращ. малеинатов в фумараты (*цис-транс*-изомеризация), присоединение диолов и воды по двойным связям, радикальная полимеризация по двойным связям фумаратов.

П. и п. можно получать также неравновесной межфазной поликонденсацией из хлорангидридов дикарбоновых к-т и фенолятов двухатомных фенолов.

Применяют П. и п. гл. обр. для произ-ва ненасыщ. *полиэфирных смол* (р-ров П. и п. в мономерах), а также как клеевой состав для приготовления стеклохолстов, используемых в произ-ве стеклопластиков, как флюсы при пайке электротехн. деталей.

Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Равновесная поликонденсация, М., 1968; Седов Л. Н., Михайлов З. В., Ненасыщенные полиэфиры, М., 1977; Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 11, М., 1977, с. 5–53, там же, т. 17, М., 1982, с. 190–224.

З. В. Михайлова.

ПОЛИАЛЛОМЕ́РЫ, см. *Сополимеры.*

ПОЛИАМИ́ДНЫЕ ВОЛО́КНА, синтетич. волокна, формуемые из *полиамидов*. Ок. 98% от общего произ-ва П. в. составляют волокна из алифатич. полиамидов, причем осн. масса из них производится из *поли-ε-капроамида* (выпускается под торговыми названиями капрон, найлон-6, амилан, дедерон, стилон, лилион, релон, перлон, видлон, хемлон, энкалон и др.) и *полигексаметиленадипинамида* (найлон-6,6, анид, леона, глацем и др.). Произ-во др. видов алифатических П. в. очень незначительно, что объясняется в осн. экономич. проблемами, связанными с получением мономеров, техн. трудностями синтеза полимеров, переработки их в волокна и отсутствием у большинства этих волокон конкурентоспособных потребительских св-в.

О П. в. из ароматич. полиамидов, т. наз. арамидных волокнах, обладающих высокой термо- и хим. стойкостью и в ряде случаев очень хорошими мех. св-вами, см. *Термостойкие волокна.*

П. в. из алициклич. полиамидов (или полиамидов, содержащих в цепи алициклич. звенья) по мех. св-вам, прежде всего по модулю деформации растяжения, несколько превосходят найлон-6 и найлон-6,6. Однако из-за экономич. факторов (стоимость сырья) произ-во их не получило широкого развития [напр., выпускается волокно кнана в США, формуемое, по-видимому, из полимера, синтезируемого поликонденсацией *бис*-(*п*-аминоциклогексил)метана и додекандикарбоновой или азелаиновой к-ты].

Получение. Технол. процесс получения П. в. включает след. осн. стадии: синтез полимера, формование и вытяжка, текстильная обработка волокна. Разделение это несколько условно, т. к. совр. технология, как правило, предполагает совмещение отдельных стадий вплоть до полностью непрерывного процесса. См. также *Формование химических волокон.*

Полимер синтезируют обычно на том же предприятии, на к-ром производят волокно. В получаемом поли-ε-капроамиде содержится до 10% низкомол. соед. (в осн. мономер и его низшие олигомеры). Присутствие их в полимере затрудняет послед. формование волокна и отрицательно сказывается на его св-вах. Поэтому для удаления низкомол. соед. полимер подвергают т. наз. демономеризации – вакуумированию расплава или водной обработке полимерного гранулята, к-рый затем (содержание воды 7–10%) сушат в токе нагретого азота, предварительно очищенного от кислорода (содержание O_2 не должно превышать 0,0003%). Кол-во остаточной влаги зависит от условий формования волокна и мол. массы полимера. Содержание низкомол. соед. в готовом полимере, как правило, не превышает 1–2%, влажность составляет 0,05–0,1%.

Полигексаметиленадипинамид нет необходимости подвергать демономеризации благодаря необратимому характеру поликонденсации при его синтезе. Расплав пригоден для непосредств. переработки в волокно, а полимериый гранулят предварительно сушится.

Для получения волокнообразующих полиамидов применяют высокоавтоматизированные непрерывные технол. процессы. При этом в произ-ве найлона-6 используют технол. схемы как с получением гранулята, так и непрерывные, включающие непосредств. передачу получаемого расплава полимера на формование волокна, в произ-ве найлона-6,6 – чаще непрерывные схемы.

В произ-ве П. в. важное значение имеет качество исходного полимера: 1) линейность мол. структуры; 2) однородность его физ.-хим. св-в; 3) отсутствие мех. включений и гель-частиц. Это достигается оптимизацией процессов тепло- и массообмена в реакторах, ликвидацией в них застойных зон и макс. сокращением времени синтеза, фильтрацией расплава полимера перед формовочной машиной. Обычно для произ-ва волокон используют линейные алифатич. полиамиды мол. м. $(18–35)\cdot10^3$.

Алифатические П. в. обычно формуют из расплавов. В случае использования гранулята полимер расплавляют в экструдерах при 260–300 °С в атмосфере инертного газа; расплав фильтруют и дозирующими насосами подают в фильерный комплект, где он еще раз фильтруется и продавливается через отверстия фильер. При формовании волокон непосредственно из расплава последний к дозирующим насосам подают с помощью шнековых или шестеренчатых насосов. Один прядильный блок может состоять из 1–16 фильер.

Существ. влияние на св-ва волокон оказывает форма (профиль) отверстия фильеры. Если отверстие не круглое (звездочка с разл. кол-вом лучей, восьмиугольник или др.), то получают т. наз. профилированные волокна и нити, имеющие иные оптические и в ряде случаев мех. св-ва. Известны также бикомпонентные П. в. типа «бок о бок» или «ядро – оболочка», формуемые, напр., из полиамида и поли-

эфира, а чаще из двух полиамидов, различающихся мол. массами или др. физ.-хим. св-вами. В этом случае используют, напр., фильеры с двумя отверстиями, в к-рые подаются два разных вида расплавов. См. подробнее в ст. *Текстурированные нити*.

Выходя из фильеры, струйки жидкого полимера охлаждаются холодным воздухом в спец. прядильных шахтах (формование по сухому способу). С целью регулирования вязкости струи и формирования необходимой структуры полимера в волокне в нек-рых случаях в прядильную шахту непосредственно под фильеру подают перегретый водяной пар или нагретый инертный газ. При охлаждении струек расплава происходит начальная ориентация макромолекул и структурообразование. Вследствие разности скоростей вытекания расплава из отверстия фильеры и приемки нити на первый прядильный диск происходит фильерная вытяжка в 30–60 раз. После выхода из шахты на сформованную нить наносится заданное кол-во влаги и ПАВ для придания необходимых фрикционных св-в, компактности и предотвращения электризации.

Затем сформованная нить со скоростью 8–100 м/с поступает на намоточное устройство. С увеличением скорости намотки и, следовательно, с повышением напряжения в нити возрастает степень ее ориентац. вытягивания при формовании (см. *Ориентированное состояние полимеров*). В зависимости от принятой схемы технол. процесса и оборудования используют разл. скорости намотки, к-рые определяют св-ва получаемой нити и дальнейшую технологию ее текстильной обработки.

При скоростях намотки 8–33 м/с (т. наз. классич. схема) получают неориентированную или слабоориентированную нить, к-рую для придания необходимых текстильных св-в подвергают ориентац. вытягиванию в 3–5 раз на крутильно- или намоточно-вытяжных машинах. Т. обр. получают как текстильные, так и техн. нити. При скоростях 33–85 м/с получают частично ориентированную, или предориентированную, нить, к-рую можно использовать как текстильный материал или подвергать дополнит. вытягиванию и дальнейшим текстильным обработкам. При скоростях 85–100 м/с получают полностью ориентированную нить, т. е. готовый текстильный материал. Относит. удлинения нитей, полученных в трех указанных интервалах скоростей намотки, составляют 300–500%, 50–80% и 30–40% соответственно. Два последних способа относятся к т. наз. высокоскоростному формованию, применяемому, как правило, для получения текстильных нитей.

Во всех случаях формуемая нить транспортируется с помощью двух прядильных дисков и наматывается на цилиндрич. патрон. Намоточные устройства как по классич. схеме, так и по способам высокоскоростного формования рассчитаны на одноврем. приемку 2–16 нитей.

При получении техн. нитей используется также способ совмещенного формования и вытягивания. Приемное устройство в этом случае включает кроме намоточного механизма еще 3–4 пары вытяжных дисков, за счет разницы скоростей вращения к-рых происходит вытягивание нити в 4–6 раз. Относит. удлинение получаемой нити 25–30%, скорость намотки 40–55 м/с.

Способы совмещенного и высокоскоростного формований по сравнению с классическим имеют лучшие технико-экономич. показатели, обеспечивают более высокую равномерность св-в нити и пригодны для роботизации.

Неориентированные и слабоориентированные нити текстильного ассортимента (линейная плотн. 1,5–29 текс) подвергают ориентац. вытягиванию, как правило, в одну стадию. Нити техн. назначения, формуемые из более высокомол. полиамидов (линейная плотн. 93–210 текс), вытягивают в 4,5–5,5 раза в две стадии: для снижения напряжения в нити и достижения высокой равномерности осн. часть вытягивания (ок. 75%) проводят при нагр. нити до 150–190 °С (горячая вытяжка).

После ориентац. вытягивания в зависимости от назначения техн. нити сразу перематывают на товарную паковку (бобина, шпуля или др.) или подвергают предварительно кручению, а нити для шинного корда – кручению и трощению (т. е. соединению неск. нитей в одну). Текстильные нити перематывают на товарную паковку, подвергают кручению (200–1200 кручений на 1 м), трощению, текстурированию, термофиксации и (или) шлихтованию (т. е. обработке

сиями или р-рами разл. в-в с целью слабого склеивания элементарных нитей). Термофиксацию с целью снижения в 3–4 раза тепловой усадки нитей осуществляют чаще всего горячим воздухом или водяным паром и в редких случаях горячей водой (90 °С). Вместо экономически невыгодной операции кручения можно использовать пневмосоединение (воздействие на нити сжатого воздуха с образованием местного перепутывания отдельных элементарных нитей). Частично ориентированные текстильные нити подвергают ориентац. вытягиванию, как правило, только при текстурировании.

Крашение П. в. обычно осуществляют в массе, т. е. краситель вводят в расплав полимера перед формованием волокна, или в готовых изделиях гл. обр. дисперсными красителями и их водорастворимыми производными, кислотными красителями и орг. пигментами (см. *Крашение волокон*).

Виды выпускаемых П. в.: мононити, комплексные нити с числом элементарных нитей 3–400, в т. ч. для текстильной переработки и техн. целей, текстурир. нити, нити для ковров и мебельных тканей (текстурир. комплексные нити, линейная плотн. 80–400 текс), штапельное волокно, нетканые материалы.

Свойства. Физ.-хим. св-ва П. в. зависят от хим. природы и мол. массы исходного полиамида, структурных особенностей волокна. С повышением мол. массы полиамида улучшаются прочность, модуль деформации при растяжении, усталостные характеристики и др. физ.-мех. показатели волокон.

П. в. характеризуются высокой прочностью при растяжении, устойчивостью к знакопеременным деформациям, высоким сопротивлением к ударным нагрузкам и истиранию (см. табл.). Недостатки П. в. из алифатич. полиамидов – сравнительно низкая гигроскопичность, что является причиной их высокой электризуемости, относительно низкий модуль деформации при растяжении и низкие тепло-, термо- и светостойкость. Для повышения устойчивости П. в. к окислению при термич. и фотохим. воздействиях в исходный полимер можно вводить разл. антиоксиданты (ароматич. амины и фенолы, бензимидазолы, орг. и неорг. соли переходных металлов, комплексные соед., содержащие Cu, или др.). Область рабочих т-р для волокон из алифатич. полиамидов составляет 80–150 °С.

П. в. раств. в феноле, крезолах, ксилоле, трихлорэтане, хлороформе, бензиловом спирте, нитробензоле, ДМСО, диметилацетамиде, ДМФА (особенно в сочетании с LiCl), а также в нек-рых фторпроизводных спиртов и карбоновых к-т. Не раств. в алифатич. спиртах, ацетоне, CCl_4, трихлорэтилене, углеводородах, простых и сложных эфирах. П. в. неустойчивы в концентрир. к-тах, особенно минеральных. Щелочи умеренных концентраций не оказывают заметного воздействия на П. в., однако с повышением т-ры и концентрации деструктирующее воздействие щелочей возрастает. Концентрация р-ра NaOH, вызывающего существ. деструкцию волокна, составляет 10–12%. Прочность волокон мало снижается после пребывания в 10–20%-ных р-рах Na_2CO_3 и в р-рах аммиака любой концентрации при комнатной т-ре.

По сравнению с волокнами из поли-ε-капроамида и полигексаметиленадипинамида волокна из поли-ω-ундеканамида (найлон-11) и полидодеканамида (найлон-12), вследствие наличия в их макромолекулах длинных углеводородных участков между амидными группами, менее гидрофильны, обладают меньшей адгезией к резине и более высокой хим. стойкостью. Эти волокна имеют приятный гриф (мягкие на ощупь). Волокно из поли-α-пирролидонамида (найлон-4) отличается повышенным сродством к красителям и более высокой гигроскопичностью. П. в. из поли-β-пропиоамида

СВОЙСТВА ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ УКАЗАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Показатель	Поли-ε-капроамид (найлон-6)	Полигексаметилен-адипинамид (найлон-6,6)	Поли-ω-ундекан-амид (найлон-11)	Поли-α-пирролидонамид (найлон-4)	Поли-β-пропионамид (найлон-3)
Линейная плотн., текс*	0,09–350	0,02–350	5,0–6,7	—	—
Плотн., г/см³	1,13–1,15	1,14–1,15	1,02	—	1,6
Равновесная влажность, %					
при относит. влажности воздуха 65%	3,5–4,5	3,5–4,5	0,7–0,9	5,0	4,5–8,6
при относит. влажности воздуха 95%	7,0–8,5	5,8–6,1	1,1–1,2	—	—
Относит. прочность, сН/текс	40–90	40–100	30–36	45–50	18–50
Прочность в мокром состоянии, % от прочности сухого волокна	85–90	88–94	100	—	—
Относит. прочность в узле, %	83–93	80–85	—	—	—
Относит. удлинение при разрыве, %					
в сухом состоянии	16–60	16–60	26–27	30–40	7–35
в мокром состоянии	17–65	16–62	33–34	—	—
Т-ра плавления, °С	215–220	240–255	180–189	235–237	297–340

* Текс – масса 1000 м волокна, выраженная в граммах.

(найлон-3) вследствие большого числа амидных связей характеризуются высокой гигроскопичностью, меньшим относит. удлинением, более высокими т-рой плавления и теплостойкостью, устойчивостью к термоокислительной и фотодеструкции. Эти волокна близки по св-вам к натуральному шелку. Волокно из полигексаметиленсебациниамида (найлон-6,10) эластичнее, чем из полигексаметиленадипинамида, и приближается по этому показателю к шерсти. Напротив, волокно из политетраметилеиадипинамида (найлон-4,6) характеризуется бо́льшим (на 25%) модулем деформации растяжения, чем найлон-6,6, и высокой устойчивостью к истиранию. Т. обр., в ряду волокон от найлона-3 до найлона-12 снижаются модуль деформации растяжения и гидрофильность (приблизительно с 10 до 1%), повышаются хим. стойкость и эластичность.

При введении в макромолекулы алифатич. полиамидов ароматич. или алицикличе. фрагментов в случаях изоморфного замещения повышаются модуль деформации растяжения и термостойкость волокон.

Применение. П. в. широко применяют для произ-ва товаров народного потребления, в осн. чулочно-носочных изделий, трикотажа, тканей для верх. одежды. В технике П. в. используют для изготовления шинного корда, РТИ, рыболовных сетей, тралов, канатов, веревок и т. п., фильтровальных материалов для пищ. пром-сти, щетины (напр., для моечных и хлопкоуборочных машин), а также др. изделий. Окрашенные в массе текстурир. нити (линейная плотн. 60–330 текс) используют для изготовления ковровых изделий.

Мировое произ-во П. в. составляет 3500 тыс. т (1988), в СССР – 445 тыс. т (1986).

Впервые опытное произ-во П. в. было освоено в США (1938) из полигексаметиленадипинамида, из поли-ε-капроамида – в Германии (1939). В СССР пром. произ-во П. в. началось в 1948.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 722–27; Роговин З. А., Основы химии и технологии химических волокон, 4 изд., т. 2, М., 1974; Фишман К. Е., Хрузин Н. А., Производство волокна капрон, 3 изд., М., 1976; Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В., Полиамидные волокна, М., 1976; Юркевич В. В., Пакшвер А. Б., в кн.: Технология производства химических волокон, М., 1987, с. 146–50; Krieger A., «Chemiefasern Textilindustrie», 1986, № 11, S. 889–91; там же, 1987, № 4, S. E41.

А. А. Сперанский.

ПОЛИАМИ́ДНЫЕ ПЛЁНКИ, см. *Пленки полимерные.*

ПОЛИАМИДОКИСЛО́ТЫ, см. *Полиимиды.*

ПОЛИАМИ́ДЫ, высокомол. соед., содержащие в осн. цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы —C(O)—NH—. Карбоцепные П. с боковыми амидными группами, напр. *полиакриламид*, обычно к П. не относят. По хим. строению *белки* и *пептиды* являются П., однако, поскольку по структуре и св-вам они резко отличаются от синтетич. «обычных» П., их выделяют в особые классы соединений.

Алифатические и ароматические П. существенно различаются по способам синтеза и особенно по св-вам; известны П., содержащие в осн. цепи как алифатич., так и ароматич. фрагменты.

Свойства и получение

Алифатические П. В названиях алифатических П. после слова «полиамид» (в зарубежной литературе – «найлон») ставят цифры, обозначающие число атомов углерода в в-вах, использованных для синтеза П. Так, П. на основе ε-капролактама наз. полиамидом-6, или найлоном-6, П. на основе гексаметилендиамина и адипиновой к-ты – полиамидом-6,6, или найлоном-6,6 (первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, вторая – в дикарбоновой к-те).

Свойства алифатических П. изменяются в широких пределах в зависимости от их хим. строения, хотя наличие амидных групп придает им ряд общих св-в. Это бесцв. твердые кристаллич. или аморфные в-ва; мол. м. $(20–30)\cdot10^3$.

В твердом состоянии макромолекулы П. обычно имеют конформацию плоского зигзага. Амидные группы макромолекул связаны между собой межмол. водородными связями, чем обусловлены более высокие т-ры стеклования и(или) плавления П. по сравнению с аналогичными т-рами соответствующих сложных полиэфиров. Наиб. высокой степенью кристалличности (40–60%) характеризуются П., имеющие регулярное расположение звеньев в макромолекуле, напр. полиамид-6,6 и полиамид-6.

В гомологич. рядах П. на основе дикарбоновых к-т и диаминов с четным числом атомов С в молекуле плавятся при более высоких т-рах, чем П. из соответствующих мономеров с нечетным числом атомов С. При этом т-ры плавления П. повышаются с уменьшением числа метиленовых групп в повторяющихся звеньях П., что обусловлено повышением вклада водородных связей.

Алифатические П. раств. лишь в сильнополярных р-рителях, причем р-римость, как правило, уменьшается с уменьшением числа метиленовых групп в повторяющихся звеньях макромолекул. Так, П. раств. в конц. к-тах, напр. серной, муравьиной, монохлоруксусной, трифторуксусной, в феноле, крезоле, хлорале, трифторэтаноле, 2,2,3,3-тетрафторпропаноле. Р-римость алифатических П. можно значительно улучшить ацилированием [напр., $(CF_3CO)_2O$] или силилированием амидных групп. В результате этих р-ций практически исключается образование межмол. водородных связей и П. приобретают р-римость даже в таких слабополярных р-рителях, как метиленхлорид. Введенные группы легко удаляются под действием воды, спиртов и других соед., содержащих активные атомы водорода. Лучшей р-римостью обладают П. на основе вторичных диаминов, напр. пиперазина и его производных с заместителями в ядре.

Алифатические П. обладают хорошими физ.-мех. св-вами, что обусловлено высокой степенью кристалличности и наличием межмол. водородных связей. Прочностные характеристики П. улучшаются с повышением степени кристалличности, при этом влагопоглощение несколько уменьшается. Св-ва нск-рых П. приведены в таблице.

Алифатические П. подвергаются холодной вытяжке, при этом длина волокна или пленки возрастает на 400–600%. Происходящая вследствие вытяжки ориентация макромоле-

СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Полиамид	Плотн., г/см³	Т пл., °С	Деформац. теплостойкость*, °С	Коэф линейного расширения, 10^{-5} K^{-1}	$\sigma_{раст.}$, МПа	$\sigma_{изг.}$, МПа	Ударная вязкость**, кДж/м²	Водопоглощение***, %	ρ_v, Ом·см	Электрич прочность, кВ/мм	tg δ (при 1 МГц)	ε (при 1 МГц)
Поли-ε-капроамид [—OC(CH₂)₅NH—]ₙ	1,14	212	200	6	85		5,0	1,7	6,5 10^{15}	13	0,016	3,6
Полигексаметиленадипинамид [HN(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]ₙ	1,14	255	225	7	90		4,5	1,3	4 10^{15}	27	0,029	2,9
Полигексаметиленсебацинамид [HN(CH₂)₆NHCO(CH₂)₈CO]ₙ	1,10	215 220	175	6	70	90	3,0	0,36	1 10^{15}	23	0,020	3,1
Политетраметиленадипинамид [HN(CH₂)₄NHCO(CH₂)₄CO]ₙ		295			80							
Поли-ω-ундеканамид [HN(CH₂)₁₀CO]ₙ	1,10	185			70				1 10^{14}		0,025	3,2
Полидодеканамид [HN(CH₂)₁₁CO]ₙ	1,02	180	140		50	65	6,5			25	0,025	3,3

* Под нагрузкой 0,46 МПа. ** По Шарпи с надрезом. *** В течение 24 ч при 23 °С

кул способствует повышению степени их упорядоченности и значит. росту мех. прочности (для ориентированных волокон или пленок П. $\sigma_{раст}$ 300–400 МПа, что в 6–7 раз выше, чем для неориентированных). См. также *Ориентированное состояние полимеров*.

Хим. св-ва П. определяются в осн. наличием амидных групп. При повыш. т-рах П. гидролизуются в кислых и щелочных средах, вступают в обменные р-ции с аминами, карбоновыми к-тами, труднее – со спиртами и фенолами. При действии формальдегида образуются N-метилольные производные П. (метилолполиамиды) – термореактивные полимеры, характеризующиеся лучшей р-римостью и повыш. эластичностью по сравнению с исходными П. Алифатические П. вступают также в р-ции по концевым карбоксильным и аминогруппам; в результате получают металлич. и аммонийные соли соответственно. Это св-во лежит в основе применения П. для абсорбции из р-ров к-т, щелочей, красителей, дубителей и т.п. Эффективность абсорбции зависит от pH среды.

П. подвергаются термоокислит. деструкции, скорость к-рой резко возрастает под влиянием УФ облучения (процессам деструкции при этом сопутствует сшивание макромолекул), что проявляется в ухудшении св-в. Так, при экспозиции на воздухе при 100–120 °С у П. резко снижаются (в 5 10 раз) предел прочности при растяжении и относит. удлинение. В гомологич. рядах стабильность П. несколько возрастает с увеличением числа метиленовых групп в повторяющихся звеньях. Напр., термостойкость полигексаметиленсебацинамидов выше, чем полигексаметиленадипинамидов.

Для улучшения эксплуатац. характеристик пластмасс на основе алифатических П. в последние вводят разл. наполнители (напр., стеклянные микросферы, антифрикц. добавки – MoS_2, графит).

Получение. Осн. пром. способы: 1) поликонденсация (эта р-ция, приводящая к П., наз. полиамидированием) дикарбоновых к-т (или их диэфиров) и диаминов:

$$n\mathrm{H_2NRNH_2} + n\mathrm{HOOCR'COOH} \rightleftarrows \rightleftarrows [—\mathrm{NHRNHCOR'CO}—]_n + 2n\mathrm{H_2O} \quad (1)$$

R и R′ – алифатич. остатки

Поликонденсацию проводят преим. в расплаве, реже в р-ре высококипящего р-рителя и твердой фазе (см. *Поликонденсация в расплаве, Поликонденсация в растворе, Поликонденсация в твердой фазе*).

Для получения П. высокой мол. массы из дикарбоновых к-т и диаминов полиамидирование проводят при эквимолярных соотношениях исходных в-в. Для произ-ва стабильных по св-вам П. и регулирования их мол. массы процессы ведут часто в присут. регуляторов мол. массы – чаще всего уксусной к-ты.

В пром-сти для произ-ва алифатических П. из дикарбоновых к-т и диаминов сначала в водной среде получают

соль, напр. соль АГ (соль адипиновой к-ты и гексаметилендиамина), кристаллизуют ее, после чего нагревают (макс т-ра 260–280 °С) в токе инертного газа или вакууме для возможно более полного удаления выделяющейся при поликонденсации воды, поскольку для достижения необходимых мол. масс П. равновесие р-ции (1) должно быть сдвинуто в сторону образования полимера. Повышение т-ры поликонденсации выше 280 °С, а также бо́льшая ее продолжительность (более 6 ч) приводят к образованию разветвленных и сшитых полимеров вследствие протекания побочных р-ций: а) взаимод. концевых аминогрупп между собой и послед. ацилирование вторичных аминогрупп концевыми группами COOH по схеме (2):

$$\mathrm{H_2N}—[—\mathrm{RNHCOR'}—]_m—\mathrm{COOH} + \mathrm{H_2N}—[—\mathrm{RNHCOR}—]_n—\mathrm{COOH} \xrightarrow{-\mathrm{NH_3}} \rightarrow \mathrm{HOOC}—[—\mathrm{R'CONHR}]_m—\mathrm{NH}—[—\mathrm{RNHCOR'}—]_n—\mathrm{COOH} \rightarrow \mathrm{HOOC}[\mathrm{R'CONHR}]_n\mathrm{NH_2} \rightarrow \mathrm{HOOC}—[—\mathrm{R'CONHR}]_m—\mathrm{N}(\mathrm{OC}—[—\mathrm{R'CONHR}—]_n—\mathrm{NH_2})—[—\mathrm{RNHCOR'}—]_n—\mathrm{COOH} \quad (2)$$

б) декарбоксилирование концевых карбоксильных групп растущих полимерных цепей, к-рое возможно при т-рах не ниже 300 °С.

2) Поликонденсация диаминов, динитрилов и воды в присут. катализаторов, напр. кислородных соед. фосфора и бора, в частности смеси фосфористой и борной к-т:

$$n\mathrm{NCRCN} + n\mathrm{H_2NR'NH_2} + 2n\mathrm{H_2O} \rightarrow \rightarrow [—\mathrm{CORCONHR'NH}—]_n + 2n\mathrm{NH_3} \quad (3)$$

Процесс проводят при 260–300 °С вначале под давлением, периодически выпуская из зоны р-ции выделяющийся аммиак, и заканчивают при атм. давлении.

3) Гидролитич. и каталитич. (анионная, катионная) полимеризация лактамов ω-аминокислот (гл. обр. ε-капролактама):

$$n\,\overline{\mathrm{HN(CH_2)_xCO}} \rightarrow [—\mathrm{HN(CH_2)_xCO}—]_n \quad (4)$$

Процесс проводят в присут. воды, спиртов, к-т, оснований и др. в-в, способствующих раскрытию цикла, или каталитич. систем, состоящих из лактаматов металлов I–II гр. и активаторов (ациламиды, изоцианаты), в р-ре или расплаве при 220–260 °С (гидролитич. полимеризация) или 160–220 °С (анионная полимеризация).

В лаб. практике алифатические П. получают след. способами:

1) поликонденсация диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых к-т на границе раздела несмешивающихся фаз, обычно вода - орг. р-ритель (см. *Межфазная поликонденсация*):

$$n\mathrm{H_2NRNH_2} + n\mathrm{ClOCR'COCl} \rightarrow$$
$$\rightarrow [-\mathrm{HNRNHCOR'CO}-]_n + 2n\mathrm{HCl} \quad (5)$$

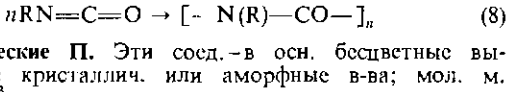
Процесс проводят при 0–20 °С с добавлением основания (щелочи) для нейтрализации выделяющегося HCl.

2) Поликонденсация диаминов с активир. эфирами дикарбоновых к-т, напр. *п*-нитрофениловыми, пентафтор(или хлор)фениловыми, в р-ре апротонных диполярных р-рителей, напр. гексаметилфосфортриамида, при 60–100 °С с выделением в ходе р-ции соответствующего фенола:

$$n\mathrm{H_2NRNH_2} + n\mathrm{R''OOCR'COOR''} \rightarrow$$
$$\rightarrow [-\mathrm{HNRNH}-\mathrm{OCR'CO}-]_n + 2n\mathrm{R''OH} \quad (6)$$

($\mathrm{R''} = n\text{-}\mathrm{C_6H_4NO_2}$, $\mathrm{C_6F_5}$, $\mathrm{C_6Cl_5}$, $\mathrm{C_6H_3(NO_2)_2}$ и др.)

3) Полимеризация ангидридов N-карбокси-α-аминокислот:



$$n \rightarrow [-\mathrm{HNCH(R)CO}-]_n + n\,\mathrm{CO_2} \quad (7)$$

4) Анионная полимеризация изоцианатов – способ получения N-замещенных П.:

$$n\mathrm{RN{=}C{=}O} \rightarrow [-\mathrm{N(R)}-\mathrm{CO}-]_n \quad (8)$$

Ароматические П. Эти соед. – в осн. бесцветные высокоплавкие кристаллич. или аморфные в-ва; мол. м. (30–100)·10^3.

Ароматические П., содержащие в макромолекулах *п*-фениленовые циклы, напр. поли-*п*-фенилентерефталамид или *поли-п-бензамид*, относятся к числу наиб. жесткоцепных синтетич. полимеров; сегмент Куна (см. *Макромолекула*) достигает (5–6)·10^{-2} мкм при очень больших значениях характеристич. вязкости в $\mathrm{H_2SO_4}$ (до 7–14 дл/г). Жесткость цепей существенно ниже у П., содержащих *м*-фениленовые циклы в цепях (так, сегмент Куна поли-*м*-фенилензофталамида составляет уже только 4·10^{-3} мкм) или мостиковые атомы и группы атомов [напр., —О—, —S—, $\mathrm{SO_2}$—, —$\mathrm{C(CF_3)_2}$—] между элементарными звеньями макромолекул.

Структура ароматических П. существенно определяет их св-ва: р-римость, теплостойкость и др. Универсальный р-ритель для них – конц. $\mathrm{H_2SO_4}$, из растворов к-рой формуют волокна. Наиб. плохо р-римы П., в макромолекулах к-рых содержатся только *п*-фениленовые циклы и амидные связи; нек-рые из таких П. (напр., поли-*п*-фенилентерефталамид) раств. в смеси N-метилпирролидона, гексаметилфосфортриамида и LiCl с образованием лиотропных жидкокристаллич. р-ров. Лучшей р-римостью характеризуются П., макромолекулы к-рых содержат: а) *м*-фениленовые циклы; б) мостиковые атомы или группы атомов между фениленовыми циклами; в) боковые объемистые заместители (напр., кардовые П.). Такие ароматические П. раств. в р-рителях амидного типа (ДМФА, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне), чаще при введении добавок галогенидов щелочных или щел.-зем. металлов (напр., $\mathrm{CaCl_2}$ или LiCl).

Ароматические П. плавятся или размягчаются при высоких т-рах (300–400 °С), причем наиб. жесткоцепные П. не размягчаются до начала термич. разложения. По теплостойкости благодаря наличию межмол. водородных связей ароматические П. превосходят соответствующие полиарилаты, однако несколько уступают им по термостойкости: т-ры начала термич. разложения многих П. составляют ~400 °С.

Практически важную группу представляют ароматические П. с реакционноспособными заместителями (напр., COOH, OH, SH) в *орто*-положениях ароматич. ядер. Вследствие хорошей р-римости в ряде орг. р-рителей (напр., N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне) такие П. можно

перерабатывать в изделия из р-ров. При нагр. или под действием хим. агентов в П. этой группы протекает внутримол. циклизация с образованием полигетероариленов (напр., полиимидов, *полибензоксазолов*, *полибензтиазолов*) – высокотермостойких полимеров, находящих широкое применение в разл. отраслях техники.

Получение. Ароматические П. получают поликонденсацией эквимолярных кол-в дикарбоновых к-т или их производных с диаминами. Наиб. распространение в пром-сти получила низкотемпературная поликонденсация (от −20 до 20 °С) в р-ре, напр. в N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде, тетраметиленмочевине, иногда в их смесях с добавками неорг. солей (чаще LiCl). Исходными в-вами при этом обычно служат диамины и дихлорангидриды дикарбоновых к-т. Р-ритель выполняет также роль акцептора выделяющегося в р-ции HCl. Если полученные реакц. р-ры ароматических П. предназначены для непосредств. использования, то после окончания поликонденсации, не выделяя П., HCl нейтрализуют пропусканием газообразного $\mathrm{NH_3}$, добавлением другого основания или алкиленоксида, напр. пропиленоксида.

Пром. применение находит также межфазная (эмульсионная) поликонденсация дихлорангидридов дикарбоновых к-т с диаминами в системе ТГФ–$\mathrm{H_2O}$–NaOH–$\mathrm{Na_2CO_3}$. При этом поликонденсация протекает в орг. фазе, а нейтрализация выделяющегося HCl – в водной, содержащей основание.

В лаб. практике ароматические П. получают также поликонденсацией диаминов и дикарбоновых к-т в р-ре N-метилпирролидона в присут. каталитич. систем, напр. смеси пиридина, трифенилфосфита и LiCl (т. наз. прямая поликонденсация), поликонденсацией активир. эфиров дикарбоновых к-т, как и алифатические П. (см. выше), и др. методами.

Применение

В пром-сти освоено произ-во многих П., однако к многотоннажным пока относятся лишь нек-рые из алифатических П. – *поли-ε-капроамид*, *полигексаметиленадипинамид*, полигексаметиленсебацинамид (полиамид-6,10, найлон-6,10, зайтел 31, перлон Н и др.), полидодеканамид (полиамид-12, вестамид, гриламид и др.), политетраметиленадипинамид (станил). Из ароматических П. в пром. масштабе выпускаются *поли-м-фенилензофталамид*, *поли-п-фенилентерефталамид*, полиамидоимид на основе тримеллитовой к-ты и 4,4′-диаминодифенилоксида или 4,4′-диаминодифенилметана (амоко AI полимер).

Применяют П. для произ-ва преим. полиамидных волокон (см. также *Термостойкие волокна*), *пленок полимерных* и *пластических масс*.

Объем мирового произ-ва алифатических П. для пластич. масс составляет ~600 000 т/год (1985). Сравнительно низкомолекулярные П. (мол. м. 2000–10000), синтезируемые из полиэтиленполиаминов и эфиров жирных к-т растит. масел (льняного или соевого), используют как отвердители эпоксидных смол.

Первый синтетический П. получен К. Харбордтом в 1862 при нагр. *м*-аминобензойной к-ты в присут. HCl. Интенсивному развитию исследований по синтезу и применению П. положили начало работы У. Карозерса (в 1937 разработал метод получения полиамида для формования волокна типа найлон). Пром. произ-во П. (найлона-6,6) начато в США в 1938.

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 1–2, М., 1967–69; Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Термостойкие ароматические полиамиды, М., 1975; Соколов Л. Б., Основы синтеза полимеров методом поликонденсации, М., 1979; Сверхвысокомодульные полимеры, под ред. А. Чиффери и И. Уорда, пер. с англ., Л., 1983; Бюллер К. У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, 3 изд., М., 1985. *Я. С. Выгодский.*

ПОЛИАМИНЫ, полимеры, содержащие в повторяющемся звене макромолекулы первичные, вторичные, третичные или четвертичные аминогруппы. Термин «П.» часто используют также для обозначения низкомол. и олигомерных аминов, содержащих в молекуле две или более аминогруппы, напр.

полиэтиленполиамины. Известны сетчатые, разветвленные и линейные П.

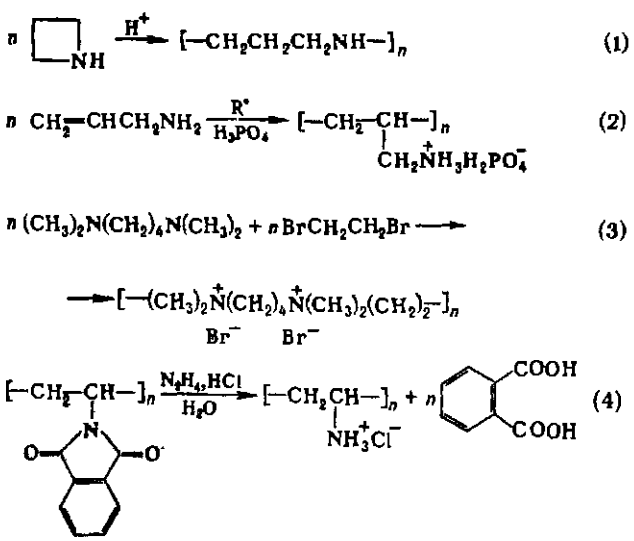
П., содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы,–слабые полиоснования (см. *Полиэлектролиты*). Способность их растворяться в воде и орг. р-рителях определяется как соотношением гидрофильной (аминогруппы) и гидрофобной (углеводородная часть) составляющих макромолекулы, так и степенью протонирования α аминогрупп. При увеличении α добавлением к-т повышается р-римость П. в воде и понижается в орг. р-рителях. П., содержащие четвертичные аммониевые группы (ионены),–сильные полиоснования и, как правило, хорошо раств. только в водных средах.

П., в макромолекулах к-рых имеются первичные и вторичные аминогруппы, образуют комплексы с ионами металлов, такими, как Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}. Кроме того, П. образуют устойчивые *полимер-полимерные комплексы* с полимерными анионами, в цепях к-рых находятся группы $-COO^-$, $-SO_3^-$ и $-PO_3^-$, в т.ч. с макромолекулами белков, нуклеиновых к-т, гепарина, а также с анионными ПАВ. П., в макромолекулах к-рых содержатся длинные алифатич. заместители, обладают поверхностной активностью, их наз. «полимылами».

П. способны подвергаться разнообразным полимераналогичным превращ. благодаря тому, что для них характерны все хим. превращ. реакционноспособных низкомол. аминов. Это дает возможность, вводя в П. разл. функц. группы, напр. OH, $CONH_2$, COOH, SO_3H, получать полифункциональные полимеры–полиамидамины, полиаминоспирты, полиаминокислоты и др.

Нек-рые П.–физиологически активные соед.; обладают высокой токсичностью при введении в кровь, поскольку вызывают агрегацию форменных элементов крови–эритроцитов, тромбоцитов, лимфоцитов; эффективно взаимод. с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость.

П. получают всеми известными р-циями, используемыми для синтеза полимеров: ионной и радикальной полимеризацией (ур-ния 1 и 2), поликонденсацией (3) и полимераналогичными превращ. (4):



Применяют П. как флокулянты, стабилизаторы коллоидных систем (в пром-сти, биотехнологии и др.), как иониты, текстильно-вспомогат. в-ва, ПАВ, антикоррозионные и диспергирующие добавки к смазочным маслам, комплексообразователи в гальванотехнике, гидрометаллургии и для удаления накипи из теплообменной аппаратуры, обезвоживающие и упрочняющие агенты в произ-ве бумаги, адгезивы и др. В медицине П. используют для создания

искусств. вакцин, при диагностике раковых заболеваний, для биохим. анализов.

Из П. наиб. подробно изучены *полиэтиленимин*, *полиэтиленполиамины*, полидиметилдиаллиламмонийхлорид (ВПК-402), полиаллиламин, близкие им по св-вам *поливинилпиридины* и полимеры др. N-винилзамещенных азотистых гетероциклов и их кватернизованные производные, полиэтиленпиперидин и полиэтиленпиперазин. Практич. значение имеют первые три П.

Лит.: Бектуров Е. А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р. Э., Катионные полимеры, А.-А., 1986; Polymeric amines and ammonium salts. [Lectures of International symposium, Gent, 1979], N. Y., 1980.

П. А. Гембицкий, А. Б. Зезин.

ПОЛИАМФОЛИ́ТЫ, то же, что *амфотерные ионообменные смолы*.

ПОЛИАНГИДРИ́ДЫ, содержат в повторяющемся звене осн. цепи ангидридные группы —C(O)OC(O)—. Бесцв. твердые в-ва с высокой степенью кристалличности; т-ры плавления 50–100 и 200–300 °C соотв. для алифатич. и ароматич. П.; не раств. в воде, плохо раств. в орг. р-рителях; введение в П. простых эфирных связей или фталидных групп повышает их р-римость в орг. р-рителях; ароматические П. разлагаются при т-ре выше 250 °C, алифатические П. легко гидролизуются, реагируют со спиртами, аминами и др. соед. с подвижным атомом H.

Получают П. поликонденсацией (полиангидризацией) дикарбоновых к-т с $(CH_3CO)_2O$, а также полимеризацией циклич. ангидридов. Алифатические П.–отвердители эпоксидных смол.

ПОЛИАРИЛА́ТЫ, сложные полиэфиры общей ф-лы $[-(O)CRC(O)OArO-]_n$, где R и Ar–остатки соотв. дикарбоновой к-ты и двухатомного фенола. К П. относятся ароматич. *поликарбонаты*.

П.–аморфные или кристаллич. полимеры с мол. м. $(1–400)\cdot10^3$; плотн. 1,1–1,3 г/см³. Не раств. в воде; аморфные П. раств. в хлороформе, тетрахлорэтане, крезолах, нитробензоле, диоксане; кристаллические П. в орг. р-рителях раств. хуже аморфных (р-рители–трифторуксусная к-та, *о*-хлорфенол). Т-ры размягчения П. на основе алифатич. дикарбоновых к-т лежат в области 30–240 °C, а П. на основе ароматич. дикарбоновых к-т–в интервале 120–350 °C. Аморфные кардовые П. (на основе, напр., фенолфталеина) сочетают высокую т-ру размягчения с хорошей р-римостью в орг. р-рителях (см. также *Кардовые полимеры*). Полностью ароматические П. на основе *пара*-замещенных мономеров без кардовых группировок, напр. полигидрохинонтерефталат, поли-*п*-гидроксибензоат (эканол), разлагаются не размягчаясь. Т-ры разложения ароматических П. на воздухе составляют 300–350 °C.

П. обладают хорошей мех. прочностью (для неориентир. пленок П. $\sigma_{раст}$ 60–100 МПа). Мех. св-ва сохраняются после длит. нагревания при 200–250 °C. Для них характерны высокие диэлектрич. показатели, не изменяющиеся в интервале т-р от −60 до 200 °C (ε 3,8–4,2; ρ_v $10^{13}–10^{16}$ Ом·см; $tg\,\delta$ $10^{-3}–10^{-4}$), атмосферо- и светостойкость, устойчивость к длит. воздействию минер. и орг. к-т, окислителей, разб. водных р-ров щелочей.

П. вступают во все р-ции, свойственные сложным полиэфирам. При нагр. в условиях р-ции Фриделя–Крафтса или под действием УФ излучения П. претерпевают перегруппировку Фриса. Возможно отверждение П. при взаимод. с формальдегидом или новолаком.

Осн. методы получения: 1) поликонденсация дихлорангидридов дикарбоновых к-т с бисфенолами:

$$nCl(O)CRC(O)Cl + nHOArOH \rightarrow$$
$$\rightarrow [-(O)CRC(O)OArO-]_n + 2nHCl.$$

Р-цию проводят в р-ре высококипящих р-рителей при 180–300 °C (высокотемпературная поликонденсация) или при 20–60 °C (низкотемпературная поликонденсация: акцепторно-каталитическая в присут. третичных аминов, эмульсионная в системе ТГФ–вода–Na_2CO_3 или межфазная); 2) высокотемпературная поликонденсация дикарбоновых к-т или их диэфиров с бисфенолами либо их диацетатами.

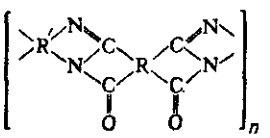
П. перерабатывают в изделия литьевым прессованием, литьем под давлением, экструзией, вихревым напылением и р-ров (см. также *Полимерных материалов переработка*). Из П. получают пленки, волокна и пластмассы разл. назначения.

Пром. применение нашли термопластичные П., получаемые эмульсионной или высокотемпературной поликонденсацией эквимолярной смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой к-т с 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропаном (полиарилаты ДВ, U-полимеры, ардел, арилеф). Находят практич. применение также жидкокристаллические термотропные П. (векстра, ксидар, ультракс и др.), к-рые получают высокотемпературной поликонденсацией в массе дикарбоновых и(или) гидроксикарбоновых к-т с диацетатами бисфенолов, напр. терефталевой к-ты и ацетата 4-гидроксибензойной к-ты с диацетатом 4,4-дигидроксидифенила. Олигоарилаты фенолфталеина (мол. м. ок. 5000) используют для синтеза блоксополимеров, напр., с полидиметилсилоксанами (материалы силар для газоразделит. мембран) или полиариленсульфоноксидами (конструкц. пластики).

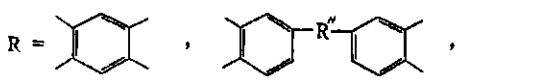
Впервые П. (полиоксалаты) получены в 1902 К. А. Бишофом и А. Хеденстрёмом.

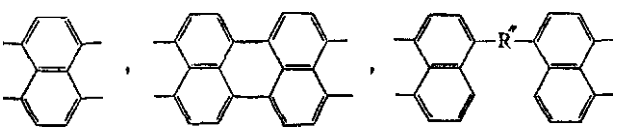
Лит.: Аскадский А. А., Физико-химия полиарилатов, М., 1968; Коршак В. В., Разнозвенность полимеров, М., 1977; Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева, 2 изд., М., 1975; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, М., 1985. *В. А. Васнев.*

ПОЛИ(АРОИЛЕН-*бис*-БЕНЗИМИДАЗО́ЛЫ), полимеры общей ф-лы I

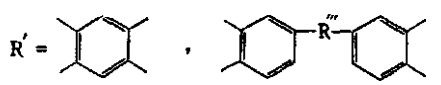


I





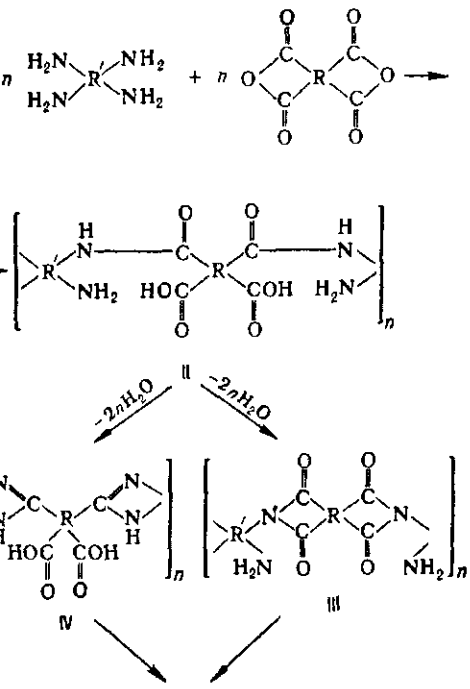
($R'' = CO, O, SO_2$ или отсутствует)



($R''' = O, CH_2, SO_2, CO$ или отсутствует)

Наиб. подробно изучены **поли(бензоилен-*бис*-бензимидазолы)** (**ПББИ**; полибензимидазопирролоны, полибензоиленбензимидазолы, пирроны) и **поли(нафтоилен-*бис*-бензимидазолы)** (**ПНБИ**; поли-*бис*-бензимидазолофенантролиндионы, полинафтоиленбензимидазолы).

Получение. П. получают полициклоконденсацией (см. *Полициклизация*) ароматич. тетраминов (*бис-о*-фениленди-аминов) или их солей с ароматич. тетракарбоновыми к-тами или их диангидридами. Из *бис*-фталевых к-т или их диангидридов образуются ПББИ, из *бис*-нафталевых к-т или их диангидридов - ПНБИ. В ходе синтеза П. последовательно образуются форполимеры - полиаминоамидокислоты (II), полиаминоимиды (III) или поликарбоксибензимидазолы (IV):



II

III

IV

П.

Двустадийный процесс - осн. метод синтеза ПББИ и один из методов синтеза ПНБИ. Первую стадию проводят в р-ре в сухих диполярных апротонных р-рителях (ДМФА, N,N-диметилацетамиде, N-метил-2-пирролидоне, ДМСО) в атмосфере инертного газа. Исходные соед. используют в эквимолекулярных кол-вах или берут небольшой избыток диангидрида. Осн. побочная р-ция - взаимод. своб. ангидрида с аминогруппами макроцепей образовавшегося форполимера, приводящее к возникновению сетчатых структур, - протекает тем легче, чем выше реакц. способность используемого диангидрида и т-ра р-ции. Последняя при синтезе ПББИ составляет от −30 до 30 °С, при синтезе ПНБИ - от 40 до 85 °С; продукт р-ции (форполимер) в первом случае - полиаминоамидокислоты (II), во втором - полиаминоимиды (III).

Вторую стадию (циклизацию) проводят при переработке форполимеров в изделия, нагревая их до 300–400 °С в инертной атмосфере или вакууме в течение 3–10 ч.

Одностадийный процесс - осн. метод синтеза ПНБИ. Р-цию осуществляют обычно в полифосфорной к-те при 180–230 °С в течение 8–12 ч; получают высокомол. ПНБИ. В качестве р-рителей используют также фенолы; р-ции в этих случаях проводят при 160–180 °С в течение 5–10 ч.

Степени циклизации ПНБИ, полученных обоими методами, близки к 100%, тогда как ПББИ, полученные двустадийным методом, содержат значительное кол-во незациклизованных (дефектных) звеньев.

Одностадийный метод применим также для синтеза ПББИ на основе наименее реакционноспособных *бис*-фталевых ангидридов. ПББИ получают и методом реакц. формования, т. е. горячим прессованием эквимолярных кол-в мономеров при 450 °С и давлении 28 МПа.

Свойства и применение. ПНБИ - интенсивно окрашенные полимеры (чаще от темно-красных до темно-коричневых); мол. массы достигают 800 000; в зависимости от хим. строения раств. в сильных минер. к-тах и фенолах.

ПНБИ превосходят ПББИ и др. гетероциклич. полимеры (напр., полиимиды, полибензимидазолы) по огне-, тепло-, термо-, хим. и абляционной стойкости. На воздухе наиб. термостойкие ПНБИ практически не деструктируются при 400 °С в течение 10 ч. ПНБИ применяют в осн. для изготовления огне- и термостойких волокон, к-рые мож-

но длительно эксплуатировать при 370 °С. Для пленок ПНБИ характерны (при 20 °С) $\sigma_{раст}$ 110–140 МПа, относит. удлинение 3–5%, модуль упругости при растяжении $(4–6)\cdot10^3$ МПа; при 200 °С эти величины составляют 80–90 МПа, 7–10% и $(3,5–4)\cdot10^3$ МПа соответственно.

ПББИ – в большинстве случаев сшитые полимеры; они не раств. в орг. р-рителях и минер. к-тах. Осн. области применения ПББИ – получение ненаполненных и наполненных (напр., стеклопластики, пенопласты) пластмасс. Для ненаполненных пластиков $\sigma_{изг}$ 90 МПа при 20 °С и 80 МПа при 200 °С. Для стеклопластиков на основе ПББИ, получаемого из 3,3'-диаминобензидина и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты, при 20 °С $\sigma_{раст}$ 350 МПа, модуль упругости при растяжении $2,8\cdot10^4$ МПа, $\sigma_{изг}$ 600 МПа (при 300 °С $\sigma_{изг}$ 500 МПа).

Пенопласты на основе того же ПББИ характеризуются $\sigma_{сж}$ 16 МПа при 20 °С и 10 МПа при 370 °С. Эти материалы отличаются высокими стойкостью к абляции и радиац. стойкостью.

Пленки на основе жесткоцепных ПББИ (напр., на основе пиромеллитового диангидрида и 3,3'-диаминобензидина) при 20 °С обладают $\sigma_{раст}$ 70–160 МПа, относит. удлинением 2–5%, модулем упругости $(3,5–7)\cdot10^3$ МПа. При 200 °С пленки сохраняют 68% исходной $\sigma_{раст}$ и 67% модуля упругости, относит. удлинение возрастает на 30%. При γ-облучении дозами 21 и 58 Мрад $\sigma_{раст}$ таких пленок в первом случае возрастает на 13–32%, во втором снижается только на 10%.

Лит.: Русанов А. Л., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 1, с. 115–16; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984; Korshak V. V., Rusanov A. L., «J. Macromol. Sci.-Revs.», 1981, v. C 21, № 2, p. 275–312.

А. Л. Русанов.

ПОЛИАЦЕТА́ЛИ, см. *Поливинилацетали.*

ПОЛИАЦЕТИЛЕ́Н [—CH=CH—]$_n$ или $(CH)_n$, полимер ацетилена. Твердый реактопласт; в зависимости от метода получения – черный порошок, сероватый пористый материал, серебристые или золотистые пленки; плотн. 0,04–1,1 г/см^3, степень кристалличности 0–95%. Известны *цис-* и *транс*-формы П.; *цис*-форма при нагр. до 100–150 °С переходит в *транс*-форму. П. не раств. ни в одном из известных орг. р-рителей.

Электрофиз. и хим. св-ва зависят от метода получения и морфологии П. Наиб. подробно изучены пленки. Последние (П. *цис*-формы) могут вытягиваться под нагрузкой 15–20 МПа (макс. удлинение в 8 раз). Прочность пленок $\sigma_{раст}$ до 38 МПа. П. – полупроводник (уд. электропроводность 10^{-7} и 10^{-3} Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$ соотв. для *цис-* и *транс*-форм). Электронная структура *транс*-формы П. характеризуется наличием неспаренных электронов, что объясняется нарушением чередования одинарных и двойных связей в цепи. Подвижность таких дефектов определяет большинство электрофиз. характеристик П.

Допирование П. (введение небольших кол-в примесей) осуществляется при его взаимод. с сильными донорами или акцепторами электронов. В результате изменяется структура П. и его электропроводность приближается к электропроводности металла (см. *Металлы органические*, а также *Поливинилены*).

Применяют в основном хим. и электрохим. методы допирования. По первому из них пленки П. обычно обрабатывают парами допирующего агента или погружают в его р-р. Допирующими агентами служат щелочные металлы, галогены, к-ты Льюиса. По второму методу через р-ры солей пропускают постоянный электрич. ток, используя в качестве электродов пленки П. В обоих случаях протекают окислит.-восстановит. р-ции, напр.:

$$\left.\begin{array}{l}(CH)_x + yNa \rightarrow [Na_y^+ (CH)_x^{y-}] \\ 2(CH)_x + 3yAsF_5 \rightarrow 2[(CH_x^{y+}(AsF_6)_y^-] + yAsF_3\end{array}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{array}{l}(CH)_x - ye + y(ClO_4^-) \rightarrow [(CH)_x^{y+}(ClO_4)_y^-] \\ (CH)_x + ye + yLi^+ \rightarrow [Li_y^+ (CH)_x^{y-}]\end{array}\right\} \quad (2)$$

Электрохим. ячейки с электродами из пленок П. обладают большой электрохим. емкостью и плотностью тока. Напр., для ячейки П. – Li с электролитом $LiClO_4$ в пропиленкарбонате электрохим. емкость в пересчете на полимерный электрод составляет 250 (Вт·ч)/кг, плотн. тока 50–200 мА/см^2.

Параметры кристаллич. структуры допированного П. зависят от типа допирующего агента, но в большинстве случаев они близки соед. включения графита (см. *Графита соединения*). Электропроводность допированного П. также зависит от типа допирующего агента и увеличивается с глубиной допирования. Макс. электропроводность, равная $1,5\cdot10^7$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$, получена у П., допированного I_2.

Получают П. полимеризацией ацетилена или полимераналогичными превращ. из насыщ. полимеров. Осн. методы: 1) пропускание ацетилена над р-ром катализатора $Al(C_2H_5)_3 – Ti(OC_4H_9)_4$ в орг. р-рителе (напр., гептан, толуол) при т-рах от −80 °С до 180 °С. П. формируется на пов-сти р-ра в виде пленки, состоящей из фибрилл диаметром 20–50 нм; плотн. 0,4–0,7 г/см^3.

2) Пропускание ацетилена в р-р катализатора $Co(NO_3)_2 – NaBH_4$ в C_2H_5OH при т-рах от −70 °С до −40 °С. П. образуется в виде геля или суспензии, из к-рых можно формовать пленки поливом, напылением, фильтрованием и др. способами. Пленки состоят из фибрилл, близких по структуре к полученным по первому методу; плотн. 0,3–0,7 г/см^3. Обоими методами пленки П. можно получать на пов-стях разл. материалов, нанося на них тонкие слои р-ра катализатора, над к-рыми пропускают ацетилен. Первый метод предложен Ш. Ширакавой с сотрудниками в 1971, второй – Л. Латинжером в 1960.

3) Двустадийный метод, предложенный Дж. Эдуардсом и В. Фестом из г. Дарем (Durham, Великобритания; неправильная транскрипция – Дурхем) в 1980. Вначале получают форполимер полимеризацией 6,8-*бис*-(трифторметил)трицикло[4.2.2.0]дека-7,9-триена в присут. $WCl_6 – (CH_3)_4Sn$ в хлорбензоле. Из форполимера поливом формуют пленки, к-рые подвергают нагреванию; при 40–100 °С от форполимера отщепляется 1,2-*бис*-(трифторметил)бензол и образуется П. Пленки П. имеют низкую кристалличность, нефибриллярную морфологию; плотн. 1,05 г/см^3.

Все три метода были многократно модифицированы, одиако в литературе П., полученные этими методами, принято наз. ширакавским, латинжеровским и дурхемовским.

П. можно применять для создания источников тока и ионных конденсаторов, работающих на принципе электрохим. допирования, как фотопреобразователи и солнечные батареи, заменители цветных металлов. Одиако из-за трудностей переработки и в связи с изменением св-в со временем П. пока не нашли широкого практич. применения. Создание перерабатываемых П. связано в осн. с получением привитых и блоксополимеров П. и композиций П. с насыщ. полимерами.

Впервые П. был получен Дж. Наттой в 1957.

Лит. см. при ст. *Полиацилены.*

В. М. Кобрянский.

ПОЛИ-*п*-БЕНЗАМИД, термостойкий высококристаллич. полимер белого цвета; мол. м. $(10–20)\cdot10^3$; т. стекл. ~ 350 °С, т-ра плавления выше т-ры разложения (500 °С). Раств. в р-рителях амидного типа (напр., тетраметилмочевине, N-метилпирролидоне, N,N-диметилацетамиде), содержащих хлориды щелочных или щел.-зем. металлов, а также в серной, метилсерной, хлорсульфоновой, фтористоводородной к-тах.

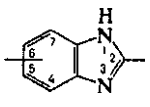
П. – первый синтетич. полимер конденсац. типа, для к-рого было обиаружено жидкокристаллич. состояние в р-ре, обусловленное высокой жесткостью его макромолекул (см. *Жидкие кристаллы*). Характерные признаки такого состояния – двулучепреломление в ненапряженном состоянии, резкое снижение вязкости при нек-рой критич. концентрации, отвечающей самопроизвольному упорядочению жестких макромолекул, и др.

Получают П. преим. низкотемпературной поликонденсацией гидрохлорида *п*-аминобензоилхлорида $HCl\cdot H_2NC_6H_4COCl$ в среде амидного р-рителя, содержащего обычно LiCl или $CaCl_2$. При проведении поликонденсации в присут. трифенилфосфита или пиридина вместо гидролитически нестойкого гидрохлорида используют *п*-аминобензойную к-ту. В результате синтеза можно получить оптически анизотропный поликонденсац. р-р, из к-рого формуют (с послед. термич. обработкой) высокопрочные высокомодульные волокна ($\sigma_{раст}$ до 200 сН/текс, относит. удлинение 2–3%). Однако эти волокна не производят в пром-сти, поскольку трудно синтезировать достаточно высокомолекулярный П.

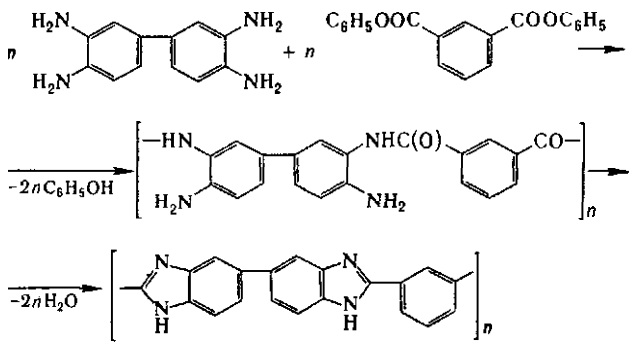
Лит. Термостойкие ароматические полиамиды, М., 1975; Папков С. П., Куличихин В. Г., Жидкокристаллическое состояние полимеров, М., 1977; Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, М., 1978; Сверхвысокомодульные полимеры, под ред. А. Чифферри и И. Уорда, пер. с англ., Л., 1983; Жидкокристаллические полимеры, под ред. Н. А. Платэ, М., 1988

А. В. Волохина

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗО́ЛЫ, содержат в повторяющемся звене макромолекулы в качестве фрагментов бензимидазольные циклы. Наиб. значение получили ароматические П. (полигетероарилены) – аморфные или кристаллич. в-ва от желтого до оранжевого цвета; плотн. 1,2–1,4 г/см^3; т. стекл. 250–450 °С, т. разл. ок. 500 °С на воздухе и в инертной атмосфере. Большинство П. раств. только в конц. H_2SO_4, нек-рые из них также в ДМФА, ДМСО с добавкой LiCl, HCOOH. Ур-ние зависимости вязкости от мол. массы для поли-*м*-фенилендибензимидазола: $[\eta] = 1{,}736\cdot10^{-3}M^{0.63}$ (N,N-диметилацетамид; 30 °С). П. образуют относительно стабильные сольваты и гидраты, устойчивы к действию р-ров к-т и щелочей. При замене атома водорода в имидазольном цикле на фенил возрастает устойчивость П. к термич. и термоокислит. деструкции, но понижается теплостойкость. Термостойкость повышается также после структурирования, напр. после взаимодействия П. с формальдегидом.



Осн. метод синтеза П. — полициклоконденсация тетрааминов или их гидрохлоридов с дикарбоновыми к-тами или их производными (лучше с дифениловыми эфирами) в инертной атмосфере при 250–300 °С и пониж. давлении. Образующийся на первой стадии форполимер в измельченном виде при 400 °С в высоком вакууме или инертном газе превращают в высокомолекулярный П.:



Для последнего характерно низкое содержание гель-фракции и повыш. р-римость. Синтез П. этим методом проводят также в полифосфорной к-те, используя длит. нагревание (100–200 °С) исходных соед. и выделяя П. осаждением водой. В таких же условиях получают поли-N-фенилбензимидазолы из *бис*-(N-фенил)замещенных ароматич. тетрааминов и дифениловых эфиров дикарбоновых к-т.

П. получают также: полициклоконденсацией дисульфитных производных диальдегидов с тетрааминами в р-ре (в N,N-диметилацетамиде, ДМФА, ДМСО) или тетрааминов с диацетильными производными ароматич. соед. в две стадии; термич. полициклизацией ароматич. поли(*о*-ацетамидо)аминов, синтезируемых поликонденсацией 4,4-диацетамидо-3,3′-диаминодифенилоксида с дихлорангидридами дикарбоновых к-т; полициклоконденсацией ароматич. диаминов с *п-бис*-(гидроксииминохлорметильными) соед. в N,N-диметилацетамиде при 20–240 °С с образованием сначала полиамидоксимов, к-рые под влиянием дегидратирующих ср-в, напр. пиридина и(или) *п*-толуолсульфохлорида, превращ. в П.; поликонденсацией соед., содержащих бензимидазольные циклы.

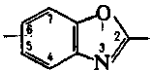
П. (гл. обр. поли-*м*-фенилендибензимидазол) применяют в произ-ве волокон, пленок, пенопластов, как пленкообразователь в клеях (для металлов), связующее для стеклопластиков; из поли-2,2′-октаметилен-5,5′-дибензимидазола изготовляют корпуса аккумуляторов.

Впервые П. были получены К. С. Бринкером и И. М. Робинсоном в 1959.

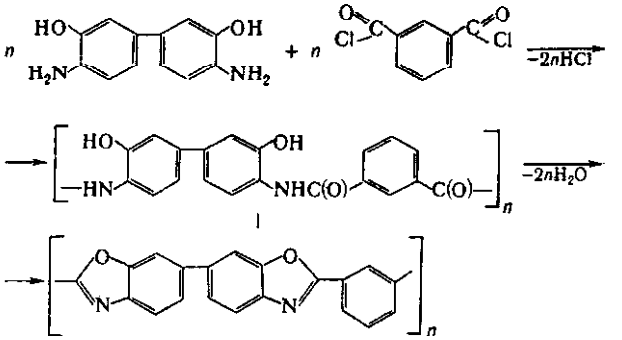
Лит. Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Лин Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984.

Я. С. Выгодский.

ПОЛИБЕНЗОКСАЗО́ЛЫ, содержат в повторяющемся звене макромолекулы в качестве фрагмента бензоксазольные циклы. Наиб. значение получили ароматические П. (полигетероарилены) – аморфные или кристаллич. в-ва от желтого до оранжевого цвета; плотн. 1,35–1,40 г/см^3; т. размягч. 250–400 °С (П. на основе дикарбоновых к-т C_6–C_8 размягчаются в области 250–280 °С). Большинство П. раств. только в конц. H_2SO_4 и полифосфорной к-те, нек-рые – также в ДМФА, ДМСО, *м*-крезоле, HCOOH. Характеризуются интенсивной люминесценцией в области 410–580 нм. Устойчивы при нагр. на воздухе до 450 °С, в инертной среде – до 500 °С (несколько уступают по термостойкости полибензимидазолам и полибензотиазолам); термоокислит. стабильность указанных полигетероариленов и П. примерно одинакова. Для П. характерны высокая хим. стойкость, особенно в кислых и щелочных средах (но они уступают по этому показателю полибензимидазолам), и самозатухаемость.



Осн. методы синтеза П.: 1) полициклоконденсация *бис*-(*о*-аминофенолов) или их N-производных с дикарбоновыми к-тами или их производными (дихлорангидридами, фениловыми эфирами и т. п.). Одностадийный процесс проводят в расплаве при 250–300 °С в инертной атмосфере, а также в р-ре – в полифосфорной к-те, феноле или *м*-крезоле. При синтезе П. в две стадии сначала низкотемпературной (0–20 °С) поликонденсацией в р-ре, напр. в N,N-диметилацетамиде или N-метилпирролидоне, из дихлорангидридов дикарбоновых к-т и *бис*-(*о*-аминофенолов) получают высокомол. полигидроксиамиды (ф-ла I), р-римые в ДМФА, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, ДМСО, водных р-рах щелочей, конц. H_2SO_4. Затем полигидроксиамиды подвергают полициклизации в виде пленок, волокон или др. материалов при 200–400 °С.



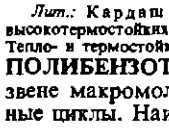
2) Поликонденсация мономеров, содержащих бензоксазольные циклы.

Из П. получают пленки, волокна, пластмассы, обладающие высокими прочностными характеристиками и хорошими электроизоляц. св-вами, напр. ρ_v 10^{16}–10^{17} Ом·см (20 °С), ε 3,4–3,5 (от −150 до 300 °С), tgδ $2,5 \cdot 10^{-3}$ (50–210 °С). Пленки из П. используют в электротехн. пром-сти для изоляции обмоток электродвигателей.

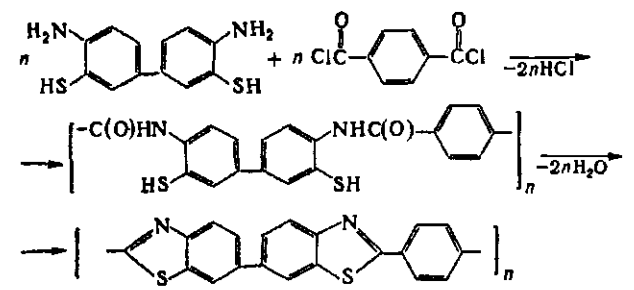
Впервые П. получены А. Я. Якубовичем с сотрудниками в 1965.

Лит.: Кардаш И. Е., Телешов Э. Н., Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, М., 1971; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984. *Я. С. Выгодский.*

ПОЛИБЕНЗОТИАЗО́ЛЫ, содержат в повторяющемся звене макромолекулы в качестве фрагмента бензотиазольные циклы. Наиб. значение имеют ароматические П. (полигетероарилены) – аморфные или кристаллич. в-ва от желтого до коричневого цвета; т. стекл. 250–500 °С. Их т-ры плавления лежат выше т-ры начала разложения (500–600 °С на воздухе и 700 °С в инертной среде). Раств. только в конц. H_2SO_4 и полифосфорной к-те. П., полученные с использованием алифатич. дикарбоновых к-т, раств. также в HCOOH, CF_3COOH, *м*-крезоле.



Осн. метод синтеза П. – полициклоконденсация *бис*-(*о*-аминотиофенолов) или их гидрохлоридов с дихлорангидридами дикарбоновых к-т в две стадии: сначала низкотемпературной поликонденсацией в р-ре (напр., в N,N-диметилацетамиде или N-метилпирролидоне) получают полимеркаптоамид (или полисульфид), к-рый затем подвергают полициклизации в виде пленки при 200—300 °С:



Процесс с использованием дикарбоновых к-т проводят в полифосфорной к-те в инертной атмосфере при 200–250 °С.

П. получают также полициклоконденсацией *бис*-(*о*-аминотиофенолов) с *бис*-глиоксалевыми к-тами или их эфирами в *м*-крезоле или диоксане при 100–150 °С с послед. полициклизацией образующихся полибензотиазолинов при 250–400 °С; р-цией толуидина с серой с образованием плавкого и р-римого полимера, подвергающегося полициклизации при переработке (95–155 °С).

Применяют П. для получения монолитных и армир. пластиков; из наиб. жесткоцепных ароматических П. формуют высокомодульные и высокопрочные волокна ($\sigma_{раст}$ 40–45 МПа).

Впервые П. получены А. И. Киприановым в 1962.

Лит.: Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Фрейзер А. Г., Высокотермостойкие полимеры, пер. с англ., М., 1971; Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984. *Я. С. Выгодский.*

ПОЛИБУТЕ́Н (поли-1-бутен) $[-CH_2CH(C_2H_5)-]_n$, бесцв. термопластичный полимер. В зависимости от взаимного пространств. расположения групп C_2H_5 известны изотактический, атактический (высокоэластичный, аморфный) и стереоблочный П. Пром. значение имеет изотактический П.: мол. м. (700–3000)·10^3; степень изотактичности до 95%. Он может находиться в трех кристаллич. модификациях (см. табл.); т. стекл. от −40 до −80 °С; раств. в углеводородах (напр., при 60 °С раств. в гептане). При 20–40 °С нестабильная модификация II в течение 1–3 недель переходит в стабильную при комнатной т-ре форму I. Скорость

СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИБУТЕНА

Модификация	Кристаллич. решетка	Плотн., г/см³	Т. пл., °С
I	Гексагон.	0,91–0,92	124–135
II	Тетрагон.	0,89–0,90	110–120
III	Орторомбич.	0,85–0,89	90–96

превращ. зависит от мол. массы и степени изотактичности П., наличия в нем примесей и добавок, а также от условий получения. Вблизи т-ры плавления форма III переходит в форму II.

П. – очень гибкий материал (модуль упругости 500–900 МПа); $\sigma_{раст}$ 15–40 МПа. Твердость П. ниже, чем у полипропилена и полиэтилена высокой плотности. Он стоек к растрескиванию под нагрузкой, обладает низкой ползучестью (в 150 раз меньшей, чем у полиэтилена, при одинаковых нагрузках), высокими износостойкостью и долговрем. прочностью (соотношение долговечностей П., полипропилена и полиэтилена составляет 100:25:1), его морозостойкость на 20–25 °С выше, чем у полипропилена. Термич. коэф. линейного расширения и теплопроводность П. практически не меняются в интервале т-р 0–100 °С.

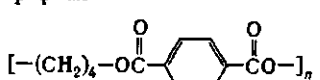
В пром-сти П. получают стереоспецифич. полимеризацией 1-бутена в присут. катализаторов Циглера – Натты [обычно $TiCl_3$ с $Al(C_2H_5)_2Cl$] при 70–80 °С гл. обр. в р-ре, а также в массе. Высокой активностью обладают титанмагниевые катализаторы.

Перерабатывают П. литьем, экструзией, прессованием; он легко смешивается с пигментами и наполнителями. Применяют для произ-ва труб, предназначенных для эксплуатации при повыш. давлениях и т-рах от −30 до 100 °С (напр., в системах горячего водоснабжения, для транспортировки агрессивных жидкостей, газов; срок эксплуатации труб из П. в неск. раз выше, чем из металла). П. используют также для изготовления антикоррозионных покрытий, прокладок, для придания гидрофобных св-в бумаге, текстилю. Из П. изготовляют прозрачные термостойкие и воздухонепроницаемые пленки.

Мировое произ-во П. ок. 20 тыс. т/год (1985).

Лит.: Изотактический полибутен-1, М., НИИТЭХИМ, 1978; Кревцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л., Высшие полиолефины, М., 1984. *Ф. С. Дьячковский.*

ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛА́Т (политетраметилентерефталат, ультрадур, вестадур В, покан, валокс, текстер Т, арнит), полиэфир ф-лы



Свойства. П. – твердый бесцв. полимер; среднечисловая мол. м. (27–40)·10^3; коэф. полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2$, где $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_n$ – среднемассовая и среднечисловая мол. массы соответственно. Ур-ние зависимости характеристич. вязкости $[\eta]$ от среднечисловой мол. массы П.: $[\eta] = 2,1 \times 10^{-4} \cdot \overline{M}_n^{0,82}$ [определение в смеси (1:1) фенола и тетрахлорэтана при 25 °С].

В отличие от полиэтилентерефталата П. – быстро кристаллизующийся полимер; макс. степень кристалличности 60%. Обладает высокими прочностью, жесткостью и твердостью, стоек к ползучести, хороший диэлектрик. Ниже приведены нек-рые св-ва П.

П. обладает хорошими антифрикц. св-вами. Коэф. трения у П. значительно меньше, чем у поли-ε-капроамида и полиформальдегида.

В отличие от полиамидов у П. благодаря незначит. водопоглощению сохраняются в условиях повыш. влажности высокие электроизоляц. и мех. св-ва. При длит. контакте с водой и водными р-рами солей (напр., $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $NaHSO_3$, KCl) П. подвергается гидролитич. деструкции: скорость процесса при комнатной т-ре ничтожно мала, но возрастает при повыш. т-рах (80 °С).

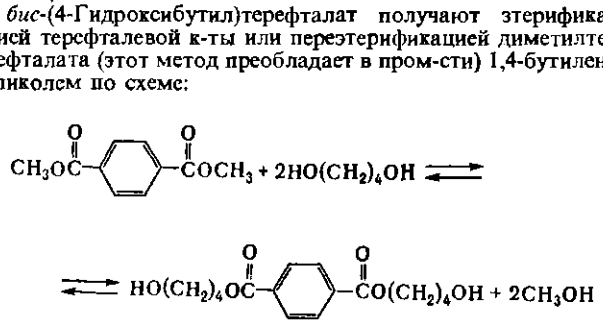
Плотн. (при 23 °С), г/см³	1,310
Т. пл., °С	224–230
Т. стекл., °С	40–50
Водопоглощение за 24 ч (23 °С), % по массе	0,06
Равновесное влагосодержание (23 °С, 50%-ная относит. влажность воздуха), % по массе	0,2
Предел текучести при растяжении, МПа	46–60
Относит. удлинение, %	50–250
Модуль упругости при растяжении, МПа	$(25–28)\cdot10^3$
Изгибающее напряжение при значении прогиба, равном 1,5 толщины образца, МПа	75–90
Твердость по Бринеллю, МПа	140–160
Твердость по Рокуеллу (шкала М)	104
Твердость по Шору (шкала D)	79–80
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м²:	
образец без надреза	Не разрушается
образец с надрезом	2,5–5,5
Т. размягч. при изгибе (нагрузка 1,82 МПа), °С	60
Температурный коэф. объемного расширения, $°C^{-1}$ (от −40 до 40 °С)	$0,7\cdot10^{-4}$
$\Delta H^{\circ}_{пл}$, кДж/кг	48–50
ρ_v, Ом·м	$2\cdot10^{16}$
ε (при 1 МГц)	2,8–2,9
tg δ (при 1 МГц)	0,017–0,023
Кислородный индекс, %	22–23

П. раств. в смесях фенола с хлорир. алифатич. углеводородами, в *м*-крезоле, не раств. в алифатич. и перхлорир. углеводородах, спиртах, эфирах, жирах, растит. и минер. маслах и разл. видах моторного топлива. При 60 °С ограниченно стоек в разб. к-тах и разб. щелочах. Деструктируется в конц. минер. к-тах и щелочах. По стойкости к действию хим. реагентов и растрескиванию под напряжением превосходит поликарбонаты.

Для модифицирования св-в в П. вводят (в кол-ве 2–80%) гл. обр. наполнители (стекловолокно, углеродное волокно, мсл, $BaSO_4$, тальк, графит или др.), антипирены (бромсодержащие орг. в-ва в сочетании с Sb_2O_3), полимеры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты, термоэластопласты), красители.

Получение. П. получают в две стадии по периодич. или непрерывной схеме. На первой стадии синтезируют *бис*-(4-гидроксибутил)терефталат, на второй – проводят поликонденсацию.

бис-(4-Гидроксибутил)терефталат получают этерификацией терефталевой к-ты или переэтерификацией диметилтерефталата (этот метод преобладает в пром-сти) 1,4-бутиленгликолем по схеме:



Катализаторы процесса – титансодержащие соед., в частности тетрабутоксититан ($3\cdot10^{-4}$ моль/моль терефталата).

Поликонденсацию *бис*-(4-гидроксибутил)терефталата проводят в вакууме при 240–250 °С; кат. – $Ti(OC_4H_9)_4$. Расплав П. выдавливают из автоклава, охлаждают водой и дробят на гранулы цилиндрич. формы. Гранулят сушат в вакуумных или воздушных сушилках.

Переработка и применение. П. перерабатывают гл. обр. литьем под давлением (260 ± 5 °С), значительно реже – экструзией (всего 5% П.). Важное преимущество П. перед др. термопластами (полиэтилентерефталатом, поликарбонатами, полисульфонами) – хорошие технол. св-ва, связанные с высокой скоростью кристаллизации при низких т-рах формы (30–100 °С) и высокой текучестью расплава.

Литьевым П. и композиц. материалами на его основе заменяют металлы (цинк, бронзу, алюминий) и реактопласты в произ-ве деталей электротехнического (высоковольтные детали систем зажигания, штепсельные разъемы, держатели щеток, корпуса катушек реле и т. д.), конструкционного (напр., корпуса, обоймы, шестерни, подшипники) и декоративного (детали отделки, жалюзи и др.) назначений в автомобилестроении, электротехнике, электронике, бытовой технике.

Из экструзионного П. изготовляют пленки, стержни, трубки, профили, щетину, волокно (см. также *Полиэфирные волокна*).

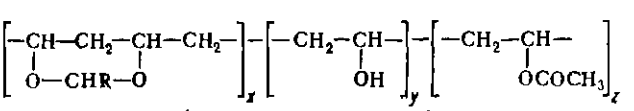
Объемы произ-ва П. в 1987 составили 34 000 т (США), 32 500 т (Япония), 26 500 т (Зап. Европа).

Впервые П. синтезирован в США в кон. 60-х гг. 20 в., на мировом рынке появился в 1970.

Лит.: Петухов Б. В., Полиэфирные волокна, М., 1976; Wilkes G. L., Sladowski E. L., «J. Appl. Polym. Sci.», 1978, v. 22, p. 766–79; Engineering thermoplastics: properties and applications, ed. by J. M. Margolis, N. Y., 1985, p. 19–27; Modern plastics encyclopedia 1986–1987, N. Y., 1986, p. 42–45, 528 29.

Т. И. Андреева, Г. И. Файдель.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТА́ЛИ (ацетали поливинилового спирта), твердые аморфные бесцв. полимеры общей ф-лы



(R=H, Alk, фурфурил или др.)

Получают обычно гидролизом поливинилацетата с послед. присоединением альдегида (или кетона) к образовавшемуся поливиниловому спирту (поэтому в П. кроме ацетальных содержатся ацетокси- и гидроксильные группы). В двустадийном процессе ацеталируют предварительно синтезир. поливиниловый спирт, что позволяет более точно регулировать содержание функц. групп в П. Катализатор – минер. или орг. к-ты.

Св-ва зависят от природы R и соотношения гидроксильных, ацетокси- и ацетальных групп в П., от степени полимеризации поливинилацетата. Т-ра размягчения, прочность ($\sigma_{раст}$), относит. удлинение и морозостойкость возрастают при повышении мол. массы П. С увеличением степени ацеталирования прочность, т-ра размягчения и твердость уменьшаются, но возрастают водостойкость, эластичность и улучшаются диэлектрич. св-ва. С увеличением длины алифатич. радикала R возрастают водо- и морозостойкость, эластичность и р-римость в орг. р-рителях, однако снижаются т-ра размягчения, плотность, твердость и прочность.

П. высокой степени ацеталирования раств. в ароматич. углеводородах и др. слабополярных р-рителях, с уменьшением степени ацеталирования появляется р-римость в спиртах и даже в воде.

П. на основе низших альдегидов отличаются высокой адгезией к металлам, стеклу и др. материалам. Величина адгезии возрастает от поливинилформаля к поливинилбутиралю.

Хим. св-ва П. определяются наличием групп ОН, при взаимод. к-рых с феноло-формальд., мочевино-, тиомочевино- и меламино-альдегидными смолами или др. сшивающими агентами получают продукты с ценными св-вами.

Наиб. значение имеют П. на основе формальдегида и масляного альдегида (см. *Поливинилформаль, Поливинилбутираль*).

Поливинилэтилаль (альвар, мовиталь А, ревиль А), в ф-ле R = CH_3, содержит (мол. %) винилэтилальные (79–83), винилспиртовые (18–14) и винилацетатные (~3) звенья. Плотн. 1,35 г/см³; $\sigma_{раст}$ 60–70 МПа, $\sigma_{изг}$ 130 МПа; относит. удлинение 5–10%; ударная вязкость 10–30 кДж/м²; твердость по Бринеллю 170 МПа; теплостойкость по Вика 120 °С; ρ_v $8\cdot10^2$ ТОм·см; ε 3,1 при 1 кГц; tgδ 0,006 при 1 кГц. Используют для произ-ва лаков, политур. Пластифицир. полимер перерабатывают литьем под давлением, экструзией и выдуванием.

Поливинилформальэтилаль (винифлекс), в ф-ле R = H и CH_3, содержит (мол. %) винилметилальные (43,5—44), винилэтилальные (37–38), винилспиртовые (15–16,5), винилацетатные (~3) звенья. Плотн. 1,20 г/см³;

$\sigma_{раст}$ 60–70 МПа, $\sigma_{изг}$ 120 МПа; относит. удлинение 3–11%; ударная вязкость 15–30 кДж/м^2; твердость по Бринеллю 160—170 МПа; теплостойкость по Вика 122 °С; ρ_v $5\cdot10^2$ ТОм·см; ε 3,4 при 1 кГц; tg δ 0,01 при 1 кГц; электрич. прочность 28 МВ/м. Применяют для произ-ва электроизоляц. лаков.

Поливинилкеталь (мовиталь О), получаемый при взаимод. поливинилового спирта с циклогексаноном, содержит (мол. %) винилкетальные (44–70), винилспиртовые (54–27) и винилацетатные (2–3) звенья. Плотн. 1,18 г/см^3; $\sigma_{раст}$ 70–80 МПа, $\sigma_{изг}$ 100–140 МПа; относит. удлинение 8–18%; ударная вязкость 20–35 кДж/м^2; твердость по Бринеллю 170 МПа; теплостойкость по Вика 115 °С; ρ_v $1,5\cdot10^2$ ТОм·см; ε 4,0 при 1 кГц; tg δ 0,03 при 1 кГц. Применяют в композициях с резольными и др. термореактивными смолами для изготовления термостойких клеев и высокопрочных термостойких эмалей, для изоляции проводов и деталей электротехн. приборов.

Впервые П. был синтезирован В. Германом и В. Генелем в 1927; первое пром. произ-во П. организовано в Канаде в 1932.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 227–31; Розенберг М. Э., Полимеры на основе винилацетата, Л., 1983. *М. Э. Розенберг.*

ПОЛИВИНИЛАЦЕТА́Т (мовилит, винилит Х, родопас, джелва и др.) $[—CH_2CH(OCOCH_3)—]_n$, аморфный прозрачный бесцв. полимер; мол. м. от 10 000 до неск. млн. (в зависимости от условий получения); т. размягч. 30–50 °С; плотн. 1,19 г/см^3; n_D^{20} 1,4665; хорошо раств. в кетопах, сложных эфирах, хлорир. и ароматич. углеводородах, метаноле, хуже – в этаноле, не раств. в воде, алифатич. углеводородах, бензине, минер. маслах, гликолях; $\sigma_{раст}$ 20–50 МПа; относит. удлинение 10–20%; C_p^0 1,63 кДж/(кг·К); теплопроводность 0,16 Вт/(м·К); т. стекл. 28 °С; теплостойкость по Вика 44–50 °С, по Мартенсу 30–32 °С; ε 3,06 при 1 кГц; tg δ $2,5\cdot10^{-3}$ при 60 Гц; ρ_s 1 ТОм; электрич. прочность 1 МВ/м; влагопроницаемость $(2,5–5,8)\cdot10^{-14}$ кг/(м·с·Па); газопроницаемость по H_2 $56\cdot10^{-15}$ м^3/(м·с·Па).

П. обладает хладотекучестью, устойчив к старению в атм. условиях. Пластифицируется эфирами фталевой, себациновой, фосфорной к-т. Легко гидролизуется р-рами щелочей или к-т с образованием поливинилового спирта. Выше 180–200 °С деструктируется с выделением уксусной к-ты.

В пром-сти П. получают радикальной полимеризацией винилацетата в р-ре, эмульсии или суспензии. Наряду с линейным может образовываться и разветвленный П. Полимеризацией в р-ре (обычно в метаноле) при 60–65 °С в присут. инициатора получают П., перерабатываемый гл. обр. в поливиниловый спирт. В случае непрерывного процесса р-цию прекращают при степени превращ. винилацетата 50–65%; образующийся П. имеет меньше разветвлений, его степень полимеризации достигает 1800–2000.

Эмульсионную полимеризацию винилацетата в воде проводят при 65–90 °С в присут. защитных коллоидов (напр., поливинилового спирта, гидроксиэтилцеллюлозы) или ПАВ и окислит.-восстановит. инициирующих систем, получая водные дисперсии П.

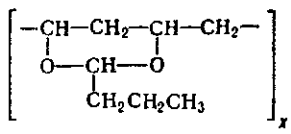
Бо́льшая часть П. выпускается в виде водных дисперсий (концентрация 50–55%, размер частиц 0,05–2 мкм), из к-рых изготовляют *водоэмульсионные краски*, клеи, шпатлевки и др. Р-ры П. в орг. р-рителях – клеи. Значит. кол-во П. перерабатывают в *поливиниловый спирт* и далее – в *поливинилацетали*. Мировое произ-во П. превышает 2,5 млн. т/год и имеет тенденцию к росту.

П. впервые был получен в США в 1914.

Лит.: Линдеман М., в кн.: Полимеризация виниловых мономеров, пер. с англ., М., 1973, с. 5–112; Розенберг М.Э., Полимеры на основе винилацетата, Л., 1983. *М. Э. Розенберг.*

ПОЛИВИНИЛБУТИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р, см. *Поливиниловые эфиры.*

ПОЛИВИНИЛБУТИРА́ЛЬ (бутвар, винилит, бутацит, мовиталь В, ревиль В, С-лек В и др.), аморфный бесцв. полимер; степень полимеризации 500–1600. В технических П. содержится 65–78% винилбутиральных звеньев



спиртовые (32–19%) и винилацетатные (не более 3%) в ф-ле не приведены; см. *Поливинилацетали*]; плотн. 1/1 г/см^3; т. стекл. 57 °С; раств. в спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорир. углеводородах, смеси этанола с бензолом, не раств. в бензине, диэтиловом эфире; $\sigma_{раст}$ 28–60 МПа, $\sigma_{изг}$ 80–140 МПа; относит. удлинение 15–25%; ударная вязкость 60–130 кДж/м^2; твердость по Бринеллю 100–110 МПа; теплостойкость по Вика 60–75 °С, по Мартенсу 48–54 °С; температуриый коэф. линейного расширения $9,2\cdot10^{-5}$ °С$^{-1}$; водопоглощение за 24 ч 0,4–3,0%; влагопроницаемость $2,5\cdot10^{-14}$ кг/(м·с·Па); ρ_s $1\cdot10^2$ ТОм; ε 3,4 при 1 кГц; tg δ 0,007 при 1 кГц; электрич. прочность 16 МВ/м.

П. хорошо совмещается с пластификаторами (фталатами, себацинатами или др. сложными эфирами), феноло-, мочевино-, меламино-формальд. смолами. Обладает хорошими оптич. св-вами, высокой адгезией к металлам, стеклу, дереву, бумаге, тканям и пластмассам, атмосферо- и светостоек, устойчив к действию O_2 и O_3. Выше 160 °С разлагается с выделением воды и масляного альдегида. Группы ОН в П. могут взаимод. с диэпоксидами и диизоцианатами, феноло- и мочевино-формальд. смолами, многоосновными к-тами, хроматами и бихроматами металлов, образуя сшитые нерастворимые продукты.

В пром-сти П. получают обычно обработкой масляным альдегидом поливинилового спирта в водной среде (катализатор – соляная к-та), а также суспензии его в орг. р-рителях, в к-рых П. растворяется, или р-ра поливинилацетата (катализатор – минер. к-та) с послед. высаждением полимера из р-ра водой.

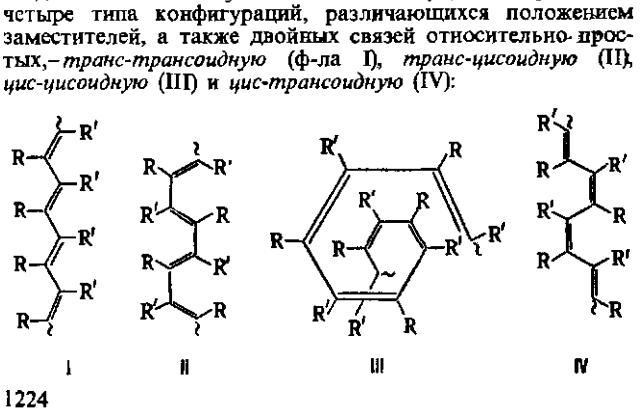
Пластифицированный П. применяют (как соединит. пленку) в произ-ве безосколочных стекол триплекс, спиртовые р-ры П. – для изготовления нек-рых *клеев синтетических* (типа БФ). П. широко используют для получения лаков, грунтовок, эмалей, мастик. Методом газопламенного напыления П. на металлич. изделия получают антикоррозионные и декоративные покрытия. Мировое произ-во П. превышает 50 тыс. т/год (1986).

Лит.: Бадалян В.Е., Кулешова Ю.П., Производство и применение поливинилбутираля, М., НИИТЭХИМ, 1984. См. также лит. при ст. *Поливинилацетали.* *М. Э. Розенберг.*

ПОЛИВИНИЛЕ́НЫ (полиацетилены, полиметины), полимеры общей ф-лы $[—C(R)=C(R')—]_n$, где R,R′ = H, Hal, орг. радикал или функц. группа.

Получение и структура. Осн. способ синтеза – полимеризация ацетиленовых сосд. при нагр., под действием света, радиоактивных излучений, радикальных инициаторов, анионных и катионных катализаторов и чаще всего – разл. солей, карбонилов и металлоорг. соед. переходных металлов и их комплексов, в т. ч. катализаторов Циглера–Натты. Синтезируют П. также поликонденсацией и полимераналогичными превращениями.

Макромолекулы П. построены обычно из звеньев, присоединенных по типу «голова к хвосту», и могут иметь четыре типа конфигураций, различающихся положением заместителей, а также двойных связей относительно простых,–*транс-трансоидную* (ф-ла I), *транс-цисоидную* (II), *цис-цисоидную* (III) и *цис-трансоидную* (IV):



I II III IV

Считают, что при полимеризации образуются *цис*-формы, а наличие *транс*-форм обусловлено термич. или каталитич. *цис-, транс*-изомеризацией.

Макромолекула П. состоит из сопряженных фрагментов, расположенных относительно друг друга под углами $0° < \theta < 90°$. По этой причине полимерные цепи имеют разл. конформации. Для оценки длины фрагмента сопряжения введено понятие «эффективное сопряжение», или «блок сопряжения», к-рое условно выражается числом сопряженных мономерных звеньев в аналогичном по строению копланарном низкомол. полиене. Положение максимума в электронном спектре поглощения или люминесценции указанного полиена характеризует длину блока сопряжения в данном П. Одна из причин появления блоков сопряжения – некопланарность соседних мономерных звеньев в полимерной цепи, вызванная стерич. отталкиванием валентно не связанных атомов. Нарушение копланарности уменьшает перекрывание π-орбиталей и изменяет энергию резонанса приблизительно пропорционально $\cos^2\theta$. Величина блока сопряжения зависит от условий синтеза, но мало изменяется с увеличением длины макромолекулы.

Свойства и применение. П., за исключением полимеров *трет*-бутилацетилена, гексафтор-2-бутина и 1-гексина, окрашены и парамагнитны. Полнарил- и полиалкилвинилены раств. в ароматич. и галогенсодержащих углеводородах, циклич. эфирах.

Обычно П. имеют высокие т-ры плавления, превышающие, как правило, их т-ры разложения; характеризуются высокой термич. и термоокислит. стабильностью, обладают каталитич. и полупроводниковыми св-вами.

Введение в П. электроноакцепторных или электронодонорных добавок позволяет получать полупроводники *p*- или *n*-типа, к-рые в определенных условиях превращаются в орг. металлы (см. *Полиацетилен*). При этом темновая и фотоэлектрич. проводимость П., не превышающая, как правило, $10^{-8} - 10^{-10}$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$, возрастает на неск. порядков.

При галогенировании полиалкилвиниленов (в общей ф-ле R = H, C_3H_7, C_4H_9; R′ = H) наряду с присоединением галогена по двойным связям происходят замещение атомов H и частичная циклизация. П., содержащие электроноакцепторные заместители (R = COOH, COOR″, Cl; R′ = H; R″-алкил), а также полифенил- и полидифенилвинилены (R = C_6H_5; R′ = H или C_6H_5 соотв.), практически не галогенируются. Атомы галогена присоединяются по концам наиб. длинных блоков сопряжения, а также образуют с П. устойчивые в обычных условиях донорно-акцепторные комплексы.

Скорость присоединения озона к полифенилвинилену примерно на два порядка ниже, чем к его мономерным и высокомол. аналогам с изолир. двойными связями.

П. с электронодонорными заместителями (R = C_3H_7; C_4H_9; R′ = H) гидрируются в более жестких условиях, чем обычные полиены (напр., каротин). П. с электроноакцепторными заместителями (R = Cl, COOH; R′ = H) практически не гидрируются. При гидрировании полифенилвинилена уменьшается концентрация парамагн. центров и образуется смесь полностью гидрированных (включая и C_6H_5) и исходных макромолекул. Более слабые кислотные св-ва полипропиоловой к-ты (R = COOH; R′ = H) с преим. *транс-трансоидной* конфигурацией полиеновой цепи (группы COOH расположены по одну сторону цепи), чем полипропиоловой к-ты с *транс-цисоидной* или *цис-трансоидной* конфигурацией (группы COOH расположены по разные стороны цепи), объясняются возможной делокализацией заряда продиссоциировавших карбоксильных групп по цепи сопряжения.

П. предложено использовать как антиоксиданты мн. пром. полимеров, электронные резисты, мембраны для разделения газовых смесей, полупроводниковые материалы и т. д.

Лит.: Химия полисопряженных систем, М., 1971; Чаусер М. Г. [и др.], «Успехи химии», 1976, т. 45, в. 4, с. 695–741; Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., «Высокомол. соед.», 1979, сер. А, т. 21, № 5, с. 963–78; Чаусер М. Г. [и др.], там же, 1988, сер. А., т. 30, № 7, с. 1464–69; Simonescu C. I., Percec V., «J. Polymer Sci. Polymer Symposia», 1980, № 67, p. 43–71; Handbook of conducting polymers, ed. by T. A. Skotheim, v. 1–2, N. Y.–Basel, 1986; Akagi K. [a. o.], «Synthetic Metals», 1987, v. 17, № 1–3, p. 241–46; Naarmann H., там же, p. 223–28.

М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер.

ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИ́Д, см. *Фторопласты.*

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИ́Д, см. *Винилиденхлорида сополимеры.*

ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗО́Л [поли-(9-карбазолил)этилен, лювикан, полестрон], аморфный прозрачный бесцв. хрупкий полимер, кристаллизующийся при нагр. и вытяжке; мол. м. $10^3 - 10^6$ (в зависимости от способа получения); плотн. 1,19–1,20 г/см^3; т-ра стеклования зависит от мол. массы П.: T_c (°C) = 227–2,27·$10^5/\bar{M}_n$ (где $\bar{M}_n$ – среднечисловая мол. масса). Для высокомол. полимера т. стекл. 225 ± 2 °C, т-ра текучести 270 °C; $\sigma_{раст}$ 13–15 МПа, $\sigma_{изг}$ 20–50 МПа, $\sigma_{сж}$ 35 МПа; модуль упругости 3400–4200 МПа; относит. удлинение 0,32%; ударная вязкость 20–60 МПа·м; твердость по Бринеллю 140; теплостойкость по Вика 190 °C; C_p 1,255 кДж/(кг·К); теплопроводность 2,5 Вт/(м·К); ε 2,9–3,1 (при 10^4 Гц); tgδ (2–6)·10^{-4} (при 10^4 Гц); ρ_v $10^{13}-10^{15}$ Ом·м; электрич. прочность 50 000 кВ/м. П. раств. в ароматич. и хлорир. углеводородах, сложных эфирах, кетонах, ТГФ; гидрофобен (водопоглощение 0,1%), устойчив в кипящей воде, разб. к-тах, щелочах, HF; деструктируется при нагр. с H_2SO_4 или HNO_3, под действием интенсивного света, ионизирующего излучения и при т-рах выше 300 °C.

П. обнаруживает фотопроводимость в УФ области; фоточувствительность в видимой области повышается добавками акцепторов электронов и красителей. П. – объект интенсивных исследований фотофиз. процессов и донорно-акцепторного комплексообразования; используют также для хим. модификации с целью получения фото- и электропроводящих материалов.

Получают П. радикальной и катионной полимеризацией N-винилкарбазола всеми известными способами (в р-ре, эмульсии, суспензии, массе и твердом состоянии); $\Delta H_{полим}$ 63,5 ± 1,3 кДж/моль. Перерабатывают в изделия гл. обр. из р-ров, а также экструзией, литьем под давлением при т-рах 250–290 °C. Применяют гл. обр. как фотопроводник в произ-ве электрофотографич. материалов. Производят П. в ФРГ и США.

Впервые П. получили Ж. Р. Клемо и У. Перкин-младший из N-винилкарбазола в 1924; пром. получение П. стало возможным после разработки В. Реппе в 1937 метода синтеза мономера.

Лит.: Чаусер М. Г., Яшников А. В., в кн.: Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 17, М., 1982, с. 144–89; Klöpffer W., «Kunststoffe», 1971, Bd 61, № 8, S. 533–39; Penwell R. C., Ganguly B. N., Smith T. W., «J. Polymer Sci. Macromolec. Revs.», 1978, v. 13, p. 63–160.

Б. В. Котов.

ПОЛИВИНИЛКЕТА́ЛЬ, см. *Поливинилацетали.*

ПОЛИВИНИ́ЛОВЫЕ ЭФИ́РЫ (полимеры простых и сложных виниловых эфиров, простые и сложные эфиры *поливинилового спирта*). Наиб. практич. значение имеют П. э. алифатич. ряда (в приведенных ниже ф-лах R = Alk).

Простые П. э. [–$CH_2CH(OR)$–]$_n$ – жидкие, каучукоподобные или твердые (в зависимости от природы R), часто прозрачные продукты. Не раств. в воде, этаноле (исключение – поливинилметиловый эфир, к-рый хорошо раств. в холодной воде, но выпадает из р-ра выше 35 °C, а также нек-рые П. э. с гидрофильными функц. группами, напр. поливинил-2-гидроксиэтиловый эфир); раств. в углеводородах, хлоруглеводородах, простых и сложных эфирах и кетонах. Сравнительно светостойки, химически инертны, термостабильны (до 200–250 °C). Обладают высокой адгезией к разл. пов-стям.

В пром-сти простые П. э. получают преим. катионной полимеризацией простых виниловых эфиров в массе или р-ре под влиянием апротонных или протонных к-т, их комбинаций, а также катализаторов Циглера–Натты и их

аналогов, реактивов Гриньяра [сокатализаторы – CCl_4, альдегиды, $(RO)_2Mg$, следы O_2 и CO_2]. Наиб. часто используют BF_3 (дигидрат, эфираты), хлориды или гидросульфаты Al и Fe, $SnCl_4$, I_2. Напр., стереорегулярные П. э. (мол. м. 10^6 и более) получают в углеводородах в присут. $Al_2(SO_4)_3 \times 3H_2SO_4 \cdot 7H_2O$; процесс малочувствителен к т-ре (до 120 °С) и кол-ву катализатора (0,001–5%). Простые П. э. в качестве концевых могут содержать полиеновые, алкоксивинильные или ацетальные группы.

Монодисперсные П. э. и блоксополимеры виниловых эфиров, отличающиеся узким ММР (1,3–1,7), получают на катализаторах типа HI–I_2 и *п*-дикумилхлорид–$AgSbF_6$.

В условиях радикальной полимеризации образуются П. э., как правило, низких мол. масс и с небольшими выходами. П. э. (мол. м. до $7{,}5 \cdot 10^4$) можно получить нагреванием (40–80 °С) мономеров с элементарной серой (2–10%) на воздухе.

Поливинилметиловый эфир, выпускаемый под назв. гантрец М (США) в виде водных или толуольных р-ров, применяют для изготовления клеев и лаков, обладающих высокой адгезией к пластикам и металлам, типографских красок, чернил, герметиков, как неионный термочувствит. агент при отделке текстиля, бумаги, нетканых материалов и др. Сополимер винилметилового эфира с малеиновым ангидридом (гантрец AN; США) – нетоксичный водорастворимый полиэлектролит, эффективный загуститель и ПАВ; применяют, напр., для изготовления моющих и косметич. ср-в, шампуней, лек. мазей и оболочек таблеток, нетканых материалов. Сополимеры алкилвиниловых эфиров с винилхлоридом (гантрец VC; США) обладают высокой коррозионной стойкостью и адгезией, препятствуют распространению пламени; применяют как основу красок для морских судов, зданий, разметки дорог, плават. бассейнов, герметизации фундаментов и др. Поливинилбутиловый эфир – противоожоговое и ранозаживляющее ср-во (бальзам Шостаковского, или винилин; СССР), загуститель смазочных масел.

Сложные П. э. карбоновых к-т $[-CH_2CH(OCOR)-]_n$ – термопластичные бесцв. эластичные ($R = C_5-C_{12}$) или воскообразные ($R > C_{12}$) полимеры; мол. м. 10^4-10^6 и выше. П. э. высших ненасыщ. к-т (напр., олеиновой) – вязкие масла, твердеющие на воздухе, особенно в присут. сиккативов. П. э. низших к-т ($R = C_3-C_4$) по р-римости близки поливинилацетату, П. э. высших к-т раств. в ароматич. и хлорир. углеводородах, спиртах ($R = C_3$ и выше) и в низкомолекулярных П. э. Высокомолекулярные П. э. набухают в перечисл. р-рителях. П. э. обычно не раств. в ацетоне и уксусной к-те (исключение – поливинилгексаноат), воде, диэтиловом эфире, CS_2. При 160–180 °С разлагаются, отщепляя к-ту. Как правило, сложные П. э. светостойки, гидролизуются к-тами и щелочами до поливинилового спирта (что используется для анализа и идентификации).

Получают сложные П. э. радикальной полимеризацией сложных виниловых эфиров в массе, р-ре, суспензии или эмульсии, переэтерификацией поливинилового спирта (особенно минер. к-тами). Для полимеризации характерен перенос цепи на мономер или р-ритель, скорость ее уменьшается с удлинением и разветвлением R.

Наиб. значение в технике имеет *поливинилацетат*. Поливинилстеарат обычно получают в виде устойчивого латекса полимеризацией винилстеарата в водном метаноле, содержащем стеарат Na и $K_2S_2O_8$. Применяют как добавку к смазочным маслам для снижения их т-ры застывания и повышения вязкости, компонент смазки для облегчения выемки пластмассовых изделий из прессформ. Сополимеры винилстеарата с винилацетатом или винилхлоридом – твердые, диспергирующиеся в воде воски, используемые в полировочных составах, лакокрасочных материалах и аэрозолях.

Сополимеры винилпропионата с винилацетатом хорошо связывают пигменты; их используют как основу в лакокрасочных материалах. П. э. корничной к-ты применяют как фоточувствит. материал, сополимеры винилпропионата с N-винилпирролидоном – диспергирующие агенты кубовых красителей. Сополимеры винилхлорацетата с хлорметилдиаллилфосфонатом огнестойки, устойчивы к УФ облучению.

П. э. минер. к-т: поливинилнитрат (получают нитрованием поливинилового спирта) – мощное ВВ; кислый сернокислый эфир поливинилового спирта и поливинилалкилсульфонаты – эмульгаторы, поливинилфосфаты – антипирены для тканей.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 414–26; Tedeschi R. J., Acetylene-based chemicals from coal and other natural resources, N. Y.–Basel, 1982; Skorokhodov S. S., «Makromol. Chem. Macromol. Symposia», 1986, v. 3, p. 153–62.

Б. А. Трофимов.

ПОЛИВИНИ́ЛОВЫЙ СПИРТ (ПВС) $[-CH_2CH(OH)-]_n$, твердый бесцв. полимер; мол. м. $(5-200) \cdot 10^3$. Термопласт, характеризуется широким ММР, наличием в макромолекулах разветвлений, ацетатных (0,1–3% по массе) и вицинальных групп OH (1–2 мол.%); степень кристалличности 30–70%; плотн. 1,27–1,30 г/см^3; n_D^{20} 1,5–1,53; т. стекл. 85–90 °С, т. пл. 225–230 °С, т. разл. 170–230 °С; C_p^0 1,68 кДж/(кг·К); $\Delta H_{пл}^0$ 6,9 кДж/моль; теплостойкость по Мартенсу 135–145 °С, по Вика 160 °С; для пленок $\sigma_{раст}$ 60–120 МПа, относит. удлинение 10–30%. Гигроскопичен; осн. р-ритель П. с. – вода. С увеличением содержания ацетатных групп и снижением мол. массы т-ра растворения и вязкость водных р-ров П. уменьшаются (последняя минимальна при содержании 13–15 мол. % ацетатных групп), а структурная стабильность р-ров возрастает. П. устойчив в большинстве орг. р-рителей, нефтепродуктов, разб. к-т и щелочей, окислителей (умеренные концентрации), к действию света, микроорганизмов. При 170–220 °С начинается деструкция П. с., сопровождающаяся дегидратацией и образованием карбонильных групп. В присут. примесей (особенно щелочей и к-т) свето- и термостойкость резко снижаются. П. с. нетоксичен.

П. с. вступает в р-ции, характерные для многоатомных спиртов, напр. этерификации, ацеталирования. С иодом образует комплексы синего цвета (р-ция используется для обнаружения П. с.).

Получают П. с. алкоголизом или гидролизом *поливинилацетата*. Наиб. распространен метанолиз (кат. – NaOH), проводимый по периодич. или непрерывной схеме, с послед. отмывкой полимера от ацетата Na метанолом или водой и сушкой. Производят П. с. в виде порошка или гранул. Выпускают также продукты, содержащие 10–30% по массе остаточных ацетатных групп (сольвары, или совиолы).

В лаб. условиях синтезированы изо- и синдиотактические П. с. Разрабатываются методы прямого синтеза П. с. изомеризационной полимеризацией ацетальдегида.

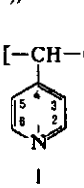
П. с., содержащий малое кол-во ацетатных групп, применяют для произ-ва волокон (см. *Поливинилспиртовые волокна*) и пленок, П. с., содержащий большое кол-во ацетатных групп, – для шлихтования пряжи, аппретирования тканей (см. *Текстильно-вспомогательные вещества*), как защитные удаляемые покрытия на деталях и др. изделиях, связующие в литьевых формах, эмульгатор, загуститель водных р-ров при изготовлении клеев и для др. целей. Тщательно очищенный от примесей низкомолекулярный П. с. используют для изготовления лек. препарата «йодинол» и для др. целей в медицине. П. с. – исходный продукт в произ-ве *поливинилацеталей*. Мировое произ-во П. с. ≈400 тыс. т/год

П. с. впервые получен в 1924 В. Германом и В. Генелем.

Лит.: Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1–2, М.–Л., 1960; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 787–92; Розенберг М. Э., Полимеры на основе винилацетата, Л., 1983.

К. Е. Перепелкин.

ПОЛИВИНИЛПИРИДИ́НЫ. Наиб. значение имеют полимеры гл. обр. 2- и 4-винилпиридинов (напр., полимер ф-лы I), 2-метил-5-винилпиридина. Бесцв., как правило аморфные, твердые в-ва. По мех. св-вам П. весьма близки к полистиролу, но имеют более высокие т-ры стеклования (т. стекл. поли-2-винилпиридина 104 °С). П. раств. в собств. мономерах, спиртах, хлороформе, ацетоне, толуоле, ДМФА и др. орг. р-рителях, в кислых водных р-рах, не раств. в гептане, этилацетате. Соли П.



I

с минер. к-тами раств. в воде, но не раств. в орг. р-рителях. В щелочных средах пиридиниевый цикл солей расщепляется с образованием окраш. продуктов.

П. взаимод. с к-тами, алкилируются разл. кватернизующими агентами, напр. алкилгалогенидами и диметилсульфатом. Степень алкилирования зависит от типа агента; в случае алкилгалогенидов она уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала в их молекулах. При действии окислителей м. б. получены N-оксиды П. Поливинилпиридины вступают в р-цию Михаэля с соед. типа $CH_2{=}CHX$, где $X = COOH$, $CH_3C(O)O$, $4\text{-}C_5H_4\overset{+}{N}R$ ($R = H$, CH_3 или др.), а также взаимод. с полимерными к-тами, белками, ДНК с образованием соответствующих полимер-полимерных комплексов.

Высокую иммуногенную активность проявляют П., а также комплексы частично алкилир. поли-4-винилпиридина с бычьим сывороточным альбумином. П. образует комплексы с сильными акцепторами электронов (напр., с тетрацианоэтиленом, I_2, малеиновым ангидридом, бензохиноном), а также с солями Cu^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+}, Ni^{2+} и др.

П.– слабые полиоснования (для поли-4-винилпиридина при степени ионизации 0,5 pK_a составляет 3,0–3,2; для 4-метилпиридина pK_a 6,1). Полная кривая потенциометрич. титрования м. б. получена лишь в водно-спиртовых средах, в к-рых П. сохраняет р-римость во всем интервале значений pH.

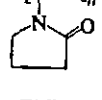
Обычно П. получают радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в массе, р-ре, эмульсии или суспензии; при этом м. б. использован любой из известных способов инициирования. Скорость радикальной полимеризации в спиртовой среде уменьшается в ряду 4-винилпиридин ⩾ 2-метил-5-винилпиридин > 2-винилпиридин. Энергия активации процесса 70–100 кДж/моль. Полимеризация в р-ре целесообразна при осуществлении послед. хим. модификаций П. 4-Винил- и 2-метил-5-винилпиридины спонтанно полимеризуются по радикальному механизму в присут. солей Cu^{2+}, Ce^{2+}, Ce^{4+}.

П. могут быть получены также анионной полимеризацией. При полимеризации 2-винилпиридина, инициированной магний- или бериллийорг. соединением, а также $LiAlH_4$, образуется стереорегулярный кристаллизующийся полимер.

П. используют как флокулянты, эмульгаторы при полимеризации стирола, акрилонитрила и др., как компоненты гель-иммобилизов. каталитич. систем, на к-рых проводят диспропорционирование, олигомеризацию и полимеризацию ряда олефинов, для получения противоореольного слоя в фотопленке. Сополимеры винилпиридинов с диеновыми углеводородами – *винилпиридиновые каучуки*. На основе сополимеров винилпиридинов с дивинилбензолом и стиролом получают ионообменные смолы. Соли П. применяют для получения полимер-полимерных комплексов.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 422–26; Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Полимеризация ионизирующихся мономеров, М., 1975; Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д., Комплексно-радикальная полимеризация, М., 1987. *О. В. Каргина.*

ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДО́Н, аморфный линейный полимер; мол. м. от неск. сотен до неск. сотен тысяч в зависимости от способа получения; т. размягч. 140–160 °С; плотн. 1,19 г/см³ (20 °С); n_D^{20} 1,52; раств. в воде и большинстве орг. р-рителей, не раств. в диэтиловом эфире, алифатич. и алициклич. углеводородах, конц. водных р-рах солей. Водные р-ры П. обладают слабокислой р-цией (pH 5). Зависимость между характеристич. вязкостью [η] и среднемассовой мол. массой $\bar{M}_w$ в пределах мол. м. 10^3–$3\cdot10^6$ выражается ур-нием: $[\eta] = 1{,}4\cdot10^{-7}\cdot\bar{M}_w^{0,7}$ (вода, 25 °С).



П. практически нетоксичен. Гигроскопичен; полимер, содержащий влагу, теряет способность растворяться в р-рителях, не смешивающихся с водой. При 70–100 °С в кислой или щелочной среде раскрывается лактамный цикл и П. превращ. в поли-N-винил-γ-аминомасляную к-ту. Для придания водонерастворимости П. обрабатывают небольшим кол-вом P_2S_5. Для П. характерно образование комплексов, в т. ч. с F_2 (эта р-ция используется для качеств. и количеств. определения П.), с красителями, переходными металлами (напр., Co^{2+}, Zn^{2+}), лек. в-вами, токсинами, а также водонерастворимых комплексов с полиакриловой или полиметакриловой к-той, поливиниловым спиртом.

Получают П. полимеризацией N-винилпирролидона (ВП) в присут. радикальных инициаторов или ионных кат. под влиянием тепла, света, γ-лучей. В присут. H_2O_2 или 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрила образуется П. высокой мол. массы, в присут. HNO_3 или H_2SO_4 – олигомеры (мол. м. 300–400). В пром-сти полимеризацию проводят в водном р-ре в присут. H_2O_2–NH_3 при 50–60 °С.

Известно большое число статистич. и привитых сополимеров ВП с простыми виниловыми эфирами, винилхлоридом, стиролом, малеиновым ангидридом и др.

Применяют П. в медицине как основу кровезамеиителя с дезинтоксикац. св-вами, для пролонгации действия некрых лек. ср-в (напр., новокаина, пенициллина), как связующее и стабилизатор при изготовлении лек. таблеток и др. (см. также *Лекарственные средства*). Кроме того, П. используют в текст. пром-сти для усиления накрашиваемости синтетич. волокон, в косметике как загуститель кремов, в зубных пастах, губных помадах, для изготовления фотоэмульсий и др.

Впервые П. синтезировал В. Реппе в Германии в 1939–1940.

Лит.: Сидельковская Ф. П., Химия N-винилпирролидона и его полимеров, М., 1970; Карапутадзе Т. М. [и др.], «Высокомол. соед.», 1982, Сер. Б, т. 24, № 4, с. 305–09; Суздалева В. В., в кн: Большая медицинская энциклопедия, 3 изд., т. 20, М., 1983, стб 431–33; Карапутадзе Т. М. [и др.], «Хим.-фармацевт. ж.», 1985, т. 19, № 3, с. 212–14. *Ф. П. Сидельковская.*

ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ВОЛО́КНА (винол, виналон, винилон, куралон, мьюлон), получают из *поливинилового спирта* (ПВС), имеющего мол. м. $(55–75)\cdot10^3$ и содержащего миним. число разветвлений и ацетатных групп в макромолекулах. Выпускают в осн. волокна [ацеталированные (резаные и в виде жгута) и водорастворимые неацеталированные] и нити (техн. неацеталированные водостойкие и водорастворимые). Их формуют по мокрому или сухому способу из водных р-ров ПВС, а также из пластифицированного водой ПВС по сухому способу (т. е. из набухшего в воде ПВС и затем расплавл. геля). См. также *Волокна химические, Формование химических волокон.*

ПВС отмывают от примесей и растворяют в воде при 95–98 °С. Р-р фильтруют и удаляют из него воздух. Волокна формуют по мокрому способу из 15–20%-ных р-ров ПВС в осадительную ванну Na_2SO_4–вода (концентрация соли 400–420 г/л; ~45 °С) со скоростью 7–15 м/мин с послед. пластификац. вытяжкой в 2–3 раза (в водном р-ре Na_2SO_4 при концентрации соли 200–400 г/л; 70–80 °С). Нити формуют по сухому методу из 30–45%-ных р-ров ПВС со скоростью 30–250 м/мин. Волокна и нити подвергают дополнит. термовытягиванию в 1,5–5 раз и термообработке под натяжением при 220–240 °С, что повышает их прочность, водостойкость и снижает усадку.

Для придания водостойкости волокна ацеталируют гл. обр. формальдегидом (или бензальдегидом) в кислотно-водно-солевой ванне, промывают и сушат (степень ацеталирования 25–35 мол. %). Такие волокна выдерживают длит. кипячение в воде. П. в. бесцветны, но иногда их окрашивают в массе (см. *Крашение волокон*). Техн. нити не ацеталируют, т. к. благодаря высокой степени вытяжки они имеют высокоупорядоченную структуру и высокую водостойкость.

Волокна и нити из ПВС обладают высокими износо- и атмосферостойкостью, устойчивостью к действию мн. микроорганизмов, хим. стойкостью (к-ты, щелочи и окислители в умеренных концентрациях, малополярные орг. р-рители и нефтепродукты), гидрофильностью, малой электризуемостью, хорошо окрашиваются. Их тепло- и термостойкость определяются температурными характеристиками ПВС: т. стекл. 85–90 °С, т. пл. 225–230 °С, т. разл. 170–230 °С.

Волокна перерабатывают в чистом виде и в смесях с др. волокнами; применяют в произ-ве одежных, бельевых, рубашечных, занавесочных и др. тканей и трикотажа, упрочненные волокна в жгуте – в произ-ве техн. тканей (напр., брезенты, бельтинги, парусины, фильтровальные, диафрагменные, обувные), канатов, швейных ниток и др. Волокнам можно придавать путем модификации специфич. св-ва, напр. ионообменные, биол. активность.

Для нитей характерны малая ползучесть и высокая устойчивость к внеш. воздействиям. Применяют гл. обр. для произ-ва техн. тканей, канатов, рыболовных снастей, РТИ, шин, как армирующий наполнитель композиц. материалов. Св-ва волокон и нитей приведены в таблице.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТАЛИРОВАННЫХ ВОЛОКОН И ТЕХНИЧЕСКИХ НИТЕЙ

Показатель	Волокно*		Нити	
	обычное	упрочненное	высокопрочные	высокомодульные
Линейная плотн., текс	0,11 0,55	0,11 0,17	29 160	55 93
Относит прочность, сН/текс	30 40	40 60	60 80	75 105
Относит удлинение, %	20 27	17 25	6 12	3 6
Модуль деформации, ГПа			10–25	30–60
Сохранение прочности в мокром состоянии, %	75–85	80–90		75–95
Усадка, % в кипящей воде на воздухе (при 150 °С)		3 7		1 2,5
Плотн., г/см³		1,27 1,29		1,31 1,32
Влажность при нормальных условиях, %		3,5–5		3–4

* Устойчивость этих волокон к двойным изгибам составляет 200–1200 тыс

Водорастворимые волокна и нити применяют как вспомогательный (удаляемый) компонент в смесях с др. волокнами при произ-ве, напр., тонких тканей и гипюра, а также как связующее в произ-ве высокопрочных, фильтрующих и др. бумаг и нетканых материалов.

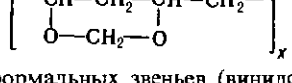
П. в. производят в СССР, КНДР, КНР; объем произ-ва более 100 тыс. т/год (1985). Пром. произ-во П. в. впервые было организовано в Японии в 1950.

Лит.: Перепелкин К. Е., в кн.: Карбоцепные синтетические волокна, М., 1973, с. 165 354; Перепелкин К. Е., Перепелкина М. Д., Растворимые волокна и пленки, М., 1977; Энциклопедия полимеров, т. 3, М., 1977, с. 792–97; Sakurada I., Polyvinil alcohol fibres, N. Y., 1985 (Int. Fibre Sci. and Technol. Ser.).

К. Е. Перепелкин.

ПОЛИВИНИЛСТЕАРА́Т, см. *Поливиниловые эфиры.*

ПОЛИВИНИЛФОРМА́ЛЬ (формвар, формадур, мовиталь F, пиолоформ F, ревиль F, ровиналь F и др.), степень полимеризации 350–500; в техническом П. содержится



68–72% винилформальных звеньев (винилспиртовые и винилацетатные в ф-ле не приведены; см. *Поливинилацетали*). Аморфный бесцв. полимер; плотн. 1,24 г/см³; т. стекл. 85–95 °С; т-ра текучести 150–170 °С; раств. в уксусной к-те, крезоле, диоксане, дихлорэтане, фурфуроле, нитробензоле, пиридине, смеси (40 : 60) этанола с толуолом и др., не раств. в спиртах, алифатич. эфирах и углеводородах; $\sigma_{раст}$ 60–70 МПа, $\sigma_{изг}$ 100–130 МПа; относит. удлинение 5–11%; ударная вязкость 15–30 кДж/м²; твердость по Бринеллю 190 МПа; теплостойкость по Вика 115–120 °С, по Мартенсу 90–95 °С; водопоглощение 0,5–3,0%; влагопроницаемость $2,7 \cdot 10^{-14}$ кг/(м·с·Па); ρ_s $4 \cdot 10^4$ ТОм; ε 4,5 при 1 кГц, 3,3 при 1 МГц; tg δ 0,01 при 1 кГц, электрич. прочность 20–26 МВ/м.

Устойчив к действию разб. щелочей, выше 150 °С разлагается с выделением формальдегида и воды. П. стабилизируют Na_2CO_3, нек-рыми аминами, мочевиной и ее производными. П. совмещается с резольными смолами и реагирует с ними при нагр., образуя сетчатые полимеры.

В пром-сти П. получают: 1) ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом в водной среде при 90–95 °С (кат.– соляная или др. к-та); 2) гидролизом поливинилацетата в 60–80%-ном р-ре уксусной к-ты с одноврем. ацеталированием образующегося поливинилового спирта формальдегидом при 70–80 °С в присут. H_2SO_4.

Применяют П. гл. обр. для изготовления электроизоляц лаков, стойких к действию масел, жиров и с т-рой длит эксплуатации проводов 105 °С. П.– связующее при изготовлении магн. лент для звуко- и видеозаписи. П., модифицированный резольными феноло-формальд. смолами,– основа нек-рых *клеев синтетических*. Из смесей П. с СК, имеющих повыш. ударную вязкость (с надрезом), формуют изделия для машиностроения и электротехники. Композиции на основе П. можно перерабатывать методами экструзии и литья под давлением.

Лит см. при ст *Поливинилацетали* *М Э Розенберг*

ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛА́ЛЬ, см. *Поливинилацетали.*

ПОЛИВИНИЛФТОРИ́Д, см. *Фторопласты.*

ПОЛИВИНИЛХЛОРИ́Д (ПВХ, вестолит, хосталит, виннол, корвик, сольвик, сикрон, джеон, ниппеон, луковил, хелвик, норвик и др.) $[-CH_2CHCl-]_n$, бесцв. термопластичный полимер; мол. м. $(10–150) \cdot 10^3$; плотн. 1,35 1,43 г/см³, насыпная плотн. порошка 0,4 0,7 г/см³; т стекл 75–80 °С; т-ра текучести 150–220 °С. Раств. в дихлорэтане, циклогексаноне, хлор- и нитробензоле, ТГФ, ДМФА, ограниченно – в бензоле, ацетоне, не раств. в воде, спиртах, углеводородах. Стоек в р-рах щелочей, к-т, солей; атмосферо- и грибостоек. Трудногорюч. При т-рах выше 120 °С начинается заметное отщепление HCl, протекающее количественно при 300–350 °С. При более высоких т-рах наблюдается разрыв полимерных цепей с образованием углеводородов. Физ.-хим. св-ва П. зависят от способа, рецептуры и режима его получения. Важный показатель качества П., определяющий его назначение,– величина K (константа Фикентчера), характеризующая среднюю мол. массу П. Ее определяют по ур-нию:

$$\lg \eta_{отн} = \frac{75k^2c}{(1 + 1{,}5kc)} + kc,$$

где $\eta_{отн}$ – относит. вязкость р-ра П., c – концентрация р-ра (в г/100 мл), $k = K \cdot 10^{-3}$. Др. показатели качества: насыпная плотность, содержание влаги, гранулометрич. состав, способность поглощать пластификатор, константа скорости элиминирования HCl.

Получают П. полимеризацией *винилхлорида* (В.). Скорость процесса в р-ре подчиняется кинетич. ур-нию для гомог. *радикальной полимеризации*. Однако поскольку П. не раств. в В., полимеризация в массе мономера, а также в водной среде носит гетерофазный характер. Из-за низкой подвижности макрорадикалов в твердой фазе затруднено их взаимод. и, следовательно, мала скорость обрыва полимерной цепи; в то же время константы скорости инициирования и роста цепи остаются такими же, как в гомог. среде. Поэтому с увеличением кол-ва П. возрастает и общая скорость полимеризации (автокаталитич. процесс). Скорость р-ции увеличивается до степени превращ. мономера 60–70%, затем начинает уменьшаться из-за его исчерпания. Тепловой эффект р-ции 92,18 кДж/моль, энергия активации ок. 83,80 кДж/моль. Степень полимеризации в значит. мере зависит от т-ры, что объясняется склонностью В. к р-ции передачи цепи. Т-ра полимеризации оказывает нек-рое влияние и на степень кристалличности П. При т-рах от –10 до 20 °С получают П. с повыш. синдиотактичностью и т. стекл. до 105 °С.

Пром. произ-во П. (в т. ч. и в СССР) осуществляют тремя способами: 1) суспензионная полимеризация по периодич. схеме. В., содержащий 0,02–0,05% по массе инициатора (напр., ацилпероксиды, диазосоединения), интенсивно перемешивают в водной среде, содержащей 0,02–0,05% по массе защитного коллоида (напр., метилгидроксипропилцеллюлоза, поливиниловый спирт). Смесь нагревают до 45–65 °С (в зависимости от требуемой мол. массы П.) и заданную т-ру поддерживают в узких пределах с целью получения однородного по мол. массе П. Полимеризация протекает в каплях В., в ходе ее происходит нек-рая агрегация частиц; в результате получают пористые гранулы П. размером 100–300 мкм. После падения давления в реакторе (степень превращения В. ок. 85–90%) удаляют непрореагир. мономер, П. отфильтровывают, сушат в токе горячего воздуха, просеивают через сита и расфасовывают. Полимеризацию проводят в реакторах большого объема (до 200 $м^3$); новые произ-ва полностью автоматизированы. Уд. расход В. 1,03–1,05 т/т П. Преимущества способа: легкость отвода тепла р-ции, высокая производительность, относит. чистота П., хорошая совмещаемость его с компонентами при переработке, широкие возможности модификации св-в П. путем введения разл. добавок и изменения параметров режима.

2) Полимеризация в массе по периодич. схеме в две ступени. На первой В., содержащий 0,02–0,05% по массе инициатора, полимеризуют при интенсивном перемешивании до степени превращ. ок. 10%. Получают тонкую взвесь частиц («зародышей») П. в мономере, к-рую переводят в реактор второй ступени; сюда же вводят дополнит. кол-ва мономера и инициатора и продолжают полимеризацию при медленном перемешивании и заданной т-ре до степени превращения В. ок. 80%. На второй ступени происходит дальнейший рост частиц П. и их частичная агрегация (новых частиц не образуется). Получают пористые гранулы П. с размерами 100–300 мкм в зависимости от т-ры и скорости перемешивания на первой ступени. Незаполимеризовавшийся В. удаляют, П. продувают азотом и просеивают. Порошок сыпуч и легко перерабатывается. Преимущества перед суспензионным способом: отсутствие стадий приготовления водной фазы, выделения и сушки П., в результате уменьшаются капиталовложения, энергозатраты и расходы на обслуживание. Недостатки: затруднены отвод тепла р-ции и борьба с коркообразованием на стенках аппаратуры; образующийся П. неоднороден по мол. массе, его термостойкость ниже, чем у П., полученного первым способом.

3) Эмульсионная полимеризация по периодич. и непрерывной схеме. Используют р-римые в воде инициаторы (H_2O_2, персульфаты), в качестве эмульгаторов – ПАВ (напр., алкил- или арилсульфаты, сульфонаты). Радикалы зарождаются в водной фазе, содержащей до 0,5% по массе инициатора и до 3% эмульгатора; затем полимеризация продолжается в мицеллах эмульгатора. При непрерывной технологии в реактор поступают водная фаза и В. Полимеризация идет при 45–60 °С и слабом перемешивании. Образующийся 40–50%-ный латекс с размерами частиц П. 0,03–0,5 мкм отводится из ниж. части реактора, где нет перемешивания; степень превращения В. 90–95%. При периодич. технологии компоненты (водная фаза, В. и обычно нек-рое кол-во латекса от предыдущих операций, т. наз. затравочный латекс, а также др. добавки) загружают в реактор и перемешивают во всем объеме. Полученный латекс после удаления В. сушат в распылит. камерах и порошок П. просеивают. Хотя непрерывный процесс высокопроизводителен, преимущество часто отдается периодическому, ибо им можно получить П. нужного гранулометрич. состава (размеры частиц в пределах 0,5–2 мкм), что очень важно при его переработке. Эмульсионный П. значительно загрязнен вспомогат. в-вами, вводимыми при полимеризации, поэтому из него изготовляют только пасты и *пластизоли* (см. пластикат).

Суспензионной полимеризацией в мире производится не 80% всего П., двумя др. способами – по ~10%.

П. перерабатывают всеми известными методами переработки пластмасс (см. *Полимерных материалов переработка*) как в жесткие (винипласт), так и в мягкие, или пластифицированные (пластикат), материалы и изделия (см. табл.).

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВИНИПЛАСТА И ПЛАСТИКАТА

Показатель	Винипласт	Пластикат
Плотн., г/$см^3$	1,35–1,43	1,18–1,30
Прочность, МПа		
при растяжении	40–70	10–25
при сжатии	60–160	6–10
при статич. изгибе	70–120	4–20
Относит. удлинение, %	5–40	20–44
Твердость по Бринеллю, МПа	110–160	—
Модуль упругости при растяжении, МПа	2600–4000	7–8
Уд. ударная вязкость для пластин толщиной 4 мм с надрезом (радиус 1 мм), кг/см·$см^2$	7–15	—
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,16–0,19	0,12
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,05–2,14	1,47
Температурный коэф. линейного расширения, $°C^{-1}$	$(50–80)\cdot10^{-6}$	$(100–250)\cdot10^{-6}$
Уд. объемное электрич. сопротивление (при 20 °С), Ом·см	$10^{14}–10^{15}$	$10^{9}–10^{14}$
Тангенс угла диэлектрич. потерь (при 50 гц)	0,01–0,02	0,1
Диэлектрич. проницаемость (при 50 гц)	3,1–3,5	4,2–4,5
Электрич. прочность (20 °С), МВ/м	15–35	25–40
Водопоглощение за 24 ч (20 °С), %		
материал на основе П., полученного методами 1 и 2	до 0,1	0,05–0,7 (до 1,5)
материал на основе П., полученного методом 3	до 0,6	до 5

Винипласт – продукт переработки П., содержащего след. добавки: 1) гл. обр. термостабилизаторы – акцепторы HCl (соед. Pb, Sn, оксиды и соли щел.-зем. металлов), а также иногда эпоксидир. масла, орг. фосфиты; антиоксиданты фенольного типа; светостабилизаторы (производные бензотриазолов, кумаринов, бензофенонов, салициловой к-ты, сажа, TiO_2 и др.); 2) смазки (парафины, воски и др.; вводят для улучшения текучести расплава); 3) пигменты или красители; 4) минер. наполнители; 5) эластомер (напр., сополимер акрилонитрил – бутадиен – стирол или этилен – винилацетат в кол-ве 10–15% по массе; для повышения ударной вязкости). Композицию тщательно перемешивают в смесителях и перерабатывают в экструдерах или на вальцах. Винипласт выпускают в виде листов, плит, труб, прутков, погонажно-профильных материалов, а также гранул, из к-рых экструзией или литьем под давлением формуют разл. изделия. Винипласт легко поддается мех. обработке, сваривается и склеивается. Его используют как конструкционный коррозионностойкий материал для изготовления хим. аппаратуры и коммуникаций, вентиляц. воздуховодов, труб, фитингов, а также для покрытия полов, облицовки стен, тепло- и звукоизоляции (пенополивинилхлорид), изготовления плинтусов, оконных переплетов и др. строит. деталей. Из прозрачного винипласта изготовляют объемную тару для пищ. продуктов, бутылки и др.

Пластикат – продукт переработки П., содержащего помимо компонентов, используемых при получении винипласта, 30–90 мас. ч. пластификатора (напр., эфиров фталевой, фосфорной, себациновой или адипиновой к-т, хлорир. парафинов). Пластификатор существенно снижает т-ру стеклования П., что облегчает переработку композиции, снижает хрупкость материала и повышает его относит. удлинение. Однако одновременно снижаются прочностные и диэлектрич. показатели, хим. стойкость. Пластикат перерабатывают преим. в виде паст и пластизолей (дисперсии эмульсионного П. в пластификаторе); выпускают в виде гранул или лент, листов, пленок (см. *Пленки полимерные*). Используют его гл. обр. для изготовления изоляции и оболочек для электропроводов и кабелей, для произ-ва шлангов, линолеума и плиток для полов, материалов для облицовки стен и обивки мебели, погонажно-профильных изделий, искусств. кожи. Прозрачные гибкие трубки из пластиката применяют в системах переливания крови и жизнеобеспечения в мед. технике. П. с повыш. теплостойкос-

тью, производимый в небольших кол-вах, используют для произ-ва волокна (см. *Поливинилхлоридные волокна*).

Мировое произ-во П. составляет более 12 млн. т/год (1982). Наиб. крупные производители П.: США, Япония, СССР, ФРГ, Италия, Франция, Великобритания, ГДР.

Полимеризация В. под действием света впервые изучена Э. Бауманом в 1872; первый пром. синтез П. осуществлен в Германии в 1930 эмульсионной полимеризацией В.

Лит. Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 439–54, 464–66; т. 2, М., 1974, с. 609–13, Encyclopedia of PVC, ed. by L. J. Nass, v. 1, N.Y.–Basel, 1976.

И. Б. Котляр

ПОЛИВИНИЛХЛОРИ́Д ХЛОРИ́РОВАННЫЙ (перхлорвиниловая смола, ПСХ, ХПВХ, игелит ПЦ), термопластичный продукт хлорирования ПВХ. Физ.-хим. св-ва (см. табл.) зависят от содержания хлора, а также от способа хлорирования и мол. массы исходного ПВХ. Цель хлорирования ПВХ – улучшение его р-римости и повышение теплостойкости. Различают П.х. р-римый и теплостойкий [соотв. П.х. (р) и П.х. (т)].

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРИРОВАННОГО ПВХ

Показатель	П. х. (р)	П. х. (т)
Мол. масса	$(50–80)\ 10^3$	$(70–100)\ 10^3$
Плотн., г/см³	1,47–1,50	1,55–1,60
$T_{стекл.}$, °С	65–75	100–120
Теплостойкость по Вика, °С	85–100	120–125
Содержание хлора, %	62–64	64–67

П.х. (р) хорошо раств. во мн. орг. р-рителях, напр. в ацетоне, хлороформе, ксилоле; П.х. (т) не растворяется. Для обоих типов П.х. характерны: $\sigma_{раст}$ 55–70 МПа, относит. удлинение 4–15%; ρ_v 10^{16} Ом·см. Они стойки в р-рах щелочей, к-т, солей, а также к действию микроорганизмов; самозатухают. П.х. (р) менее термостоек – отщепление HCl начинается при 100–120 °С.

П.х. (р) получают хлорированием ПВХ в р-ре, П.х. (т) – в суспензии. В первом случае вероятность взаимод. атома Н с Cl_2 одинакова для всех звеньев макромолекулы ПВХ, во втором преим. реагируют звенья, находящиеся ближе к пов-сти взвеш. частиц ПВХ. Этим объясняют различия в св-вах двух типов П.х.

Процесс в р-ре ведут периодически при перемешивании и т-рах до 100–115 °С; р-ритель – хлорбензол, ди- или тетрахлорэтан, смесь хлороформа с CCl_4. Реакц. смесь в начале операции – гелеобразная масса; через 8–10 ч она полностью растворяется. Полученный 12–15%-ный р-р П.х. (р) продувают азотом для удаления остатков Cl_2 и HCl. Из р-ра П.х. (р) выделяют: 1) азеотропной отгонкой р-рителя с водой – реакц. р-р распыляют острым водяным паром, азеотропная смесь паров воды и р-рителя отводится на конденсацию, а суспензия П.х. (р) в воде сливается на ситчатый транспортер, где отделяется вода; полимер подвергается сушке; 2) высаждением из р-ра метанолом – р-р П.х. (р) охлаждают до т-ры от 0 до –10 °С и при перемешивании медленно приливают метанол до полного выпадения полимера, после чего смесь отфильтровывают, П.х. (р) неск. раз промывают метанолом и сушат. В результате получают более чистый П.х. (р), хотя этот способ сложнее и экономически менее выгоден, чем первый.

При хлорировании ПВХ в водной суспензии или 5–20%-ном водном р-ре HCl в реакц. смесь часто добавляют нек-рое кол-во орг. р-рителя (напр., бензола, толуола, хлорбензола), способствующего набуханию полимера. Хлорирование ускоряется также введением небольших кол-в радикального инициатора и поддержанием небольшого давления в реакторе; т-ра не должна превышать 60 °С. Р-цию прекращают после достижения необходимого содержания хлора в П.х. (т); из суспензии удаляют остатки Cl_2 и HCl; полимер отделяют и сушат.

Применяют П.х. (р) как пленкообразователь в произ-ве лаков и эмалей (см. *Перхлорвиниловые лаки*), обувного клея; высокомол. П.х. (р) – для произ-ва *поливинилхлоридных волокон*. П.х. (т) перерабатывают в трубы (для горячего водоснабжения) и листы, используя те же ингредиенты, что и при переработке ПВХ.

Мировое произ-во П.х. не превышает 10–20 тыс. т/год (1985).

Лит. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, М., 1968, с. 331–34; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 590–94

И. Б. Котляр

ПОЛИВИНИЛХЛОРИ́ДНЫЕ ВОЛО́КНА, синтетич. волокна, получаемые из *поливинилхлорида* (ровиль, тевирон, термовиль, фибровиль), смесей поливинилхлорида (ПВХ) с др. полимерами, напр. с полиметилметакрилатом, содержащих более 90% по массе ПВХ (ПВХ-волокно), из *поливинилхлорида хлорированного* (хлорин, повиацид), смесей хлорир. ПВХ с ацетилцеллюлозой (ацетохлорин) и из сополимеров винилхлорида (> 85% по массе) с винилацетатом или акрилонитрилом (термолен, виньон, МП-волокно).

Выпускают в осн. штапельные (резаные или жгутовые) П.в. Доля нитей составляет менее 5% общего выпуска П.в.

Получение. Текстильные П.в. производят в пром-сти формованием из р-ров по сухому или мокрому способу (см. *Формование химических волокон*), а мононити, щетину, волос – экструзией расплава полимера. При получении П.в. по сухому способу используют высоковязкие ($[\eta] > 100$ Па·с) 28–32%-ные р-ры ПВХ в смесях (1 : 1) ацетона с CS_2 или бензолом. Формовочный р-р продавливают через фильеры в шахту прядильной машины, где образуются волокна в результате испарения р-рителя из струек р-ра. Из-за высокой токсичности, пожаро- и взрывоопасности р-рителя прядильная машина и процесс получения П.в. имеют специфич. особенности: паровоздушная смесь циркулирует в прядильной машине по замкнутому контуру, образованному шахтой и вспомогат. трубопроводом. Р-ритель испаряется в верх. обогреваемой зоне шахты, конденсируется и выводится в ниж. интенсивно охлаждаемой зоне; освобожденный от капель р-рителя воздух, насыщенный парами р-рителя (содержание выше верх. КПВ), нагревается и подается в верх. зону шахты.

При получении П.в. из сополимеров винилхлорида с винилацетатом или акрилонитрилом по сухому способу в качестве р-рителя используют ацетон. Аппаратурное оформление и технология формования при этом примерно такие же, как и при получении *ацетатных волокон*. Аналогично м. б. получены нити и из хлорир. ПВХ.

По мокрому способу П.в. формуют из 20–25%-ных р-ров ПВХ в ДМФА и из 25–30%-ных р-ров хлорир. ПВХ или сополимеров винилхлорида в ацетоне. Вязкость р-ров до 30 Па·с. ПВХ растворяют в ДМФА при т-рах на 20–30 °С выше т-ры стеклования полимера, затем р-ры охлаждают до 60–80 °С. Р-ры в ацетоне готовят при т-ре ниже т-ры кипения р-рителя. Р-ры фильтруют, удаляют из них воздух и продавливают через фильеры в осадительные ванны, представляющие смеси р-рителя с водой. Сформованные в осадительной ванне волокна отмывают от р-рителя и сушат.

П.в., полученные как по сухому, так и по мокрому способу, подвергают ориентац. вытягиванию, термо- и антистатич. обработкам, гофрированию (при произ-ве волокна) и крутке (при произ-ве нитей). Термообработки осуществляют при т-рах на 20–60 °С выше т-ры стеклования полимера в разл. средах (водяном паре, на воздухе, на нагретой пов-сти) и с разл. величиной усадки волокна. Осн. цель термообработок П.в. – получение волокон, различающихся величиной усадки.

Обычно П.в. окрашивают в массе во время их получения (см. также *Крашение волокон*). Для поверхностного крашения П.в. применяют дисперсные красители.

Свойства. Линейная плотн. П.в. 0,17–2 текс, нитей 5–100 текс. Характеризуются высокой усадкой, зависящей от степени синдиотактичности ПВХ, степени хлорирования и условий получения хлорир. ПВХ, состава сополимера или смеси полимеров. Существ. влияние на усадочность оказывают условия вытягивания и особенно термообработок волокон. Снижение усадочности в результате термообрабо-

ток обычно сопровождается уменьшением относит. прочности и повышением относит. удлинения при разрыве. По величине усадки (при 100 °С) и уровню физ.-мех. показателей П.в. делят на высокоусадочные (усадка 40–55%, относит. прочность 20–25 сН/текс, относит. удлинение при разрыве 40–30%), среднеусадочные (соотв. 20–35%, 15–20 сН/текс, 70–40%) и малоусадочные (соотв. менее 15%, 9–15 сН/текс, 110–70%).

П.в. обладают высокой хим. стойкостью, очень низкой тепло- и электропроводностью; они негорючи, атмосферостойки, устойчивы к микроорганизмам.

Применение. П.в. используют для пронз-ва белья, фильтровальных тканей и нетканых материалов, негорючих драпировочных тканей, спецодежды, термо- и звукоизоляц. войлоков. Благодаря способности к высокой усадке П.в. используют для получения тканей повыш. плотности типа джинсовых, брезента, замши, плотных войлоков типа фетра. Для этих целей П.в. смешивают с др. волокнами (природными и химическими) и подвергают термообработке (усадке) изготовленные из них ткани, трикотажное полотно или нетканые материалы. Волокна из сополимеров с винилацетатом используют как термопластичное связующее при получении нетканых материалов и бумаги для чайных пакетов.

Мировое произ-во П.в. составляет 30–40 тыс. т/год (1988).

Впервые пром. произ-во П.в. было освоено в 1936 в Германии из хлорир. ПВХ, в 1938 в США из сополимеров, в 1950 во Франции из ПВХ.

Лит.: Фихман В. Д., в кн.: Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К. Е. Перепелкина, М., 1973; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 799–803.

В. Д. Фихман.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИ́ДНЫЕ ПЛЁНКИ, см. *Пленки полимерные.*

ПОЛИВИНИЛЭТИЛА́ЛЬ, см. *Поливинилацетали.*

ПОЛИГАЛОГЕНИ́ДЫ (анионгалогенаты), комплексные соед. галогенов состава $M[Hal(Hal')_n]$, в к-рых и комплексообразователем, и внутрисферными лигандами являются галогены. Комплексообразователь – чаще всего иод или бром, лиганды – те же или др. галогены. Примеры: $K[I(I)_2]$, $Cs[I(BrCl)]$, $NO_2[BrF_4]$, $N(CH_3)_4[I(I_2)_2]$. Как правило, лигандами м. б. не более двух разл. галогенов. Иод и отчасти бром могут образовывать анионы, содержащие до девяти атомов Hal, напр. $[I_5]^-$, $[I_7]^-$, $[I_9]^-$, $[I_8]^{2-}$, а также цепочечные полииодид-ионы.

Комплексообразователем в П. могут быть атомы наиб. электроположит. Hal в степени окисления от +1 до +7, напр. $N(CH_3)_4[I^{5+}F_6]$, $N(C_2H_5)_4[I^{7+}F_8]$, ионы I^-, $[I_3]^-$ и молекулы иода. Так, в анионах $[I_8]^{2-} \equiv [I_2(I_3)_2]^{2-}$, $[Br_4]^{2-} \equiv [Br_2(Br)_2]^{2-}$ и $[I_4]^{2-} \equiv [I_2(I)_2]^{2-}$ комплексообразователи – молекулы Hal_2. Анион $[I_8]^{2-}$ обнаружен в кристаллах $Cs_2[I_8]$, $[Ni(en)_3][I_8]$ и др. Координация молекулой I_2 разных галогенидных ионов не наблюдается.

В анионе $[I_5]^- \equiv [I(I_2)_2]^-$ комплексообразователь – ион I^-, а лиганды – две молекулы иода, в анионе $[I_7]^- \equiv [I_3(I_2)_2]^-$ комплексообразователь – анион $[I_3]^- \equiv [I(I)_2]^-$, координирующий две молекулы I_2, находящиеся на равном расстоянии от концевых атомов комплексообразователя и слабо с ними связанные. Аннон $[I_7]^-$ – структурная единица кристаллов ряда солей, напр. $N(C_2H_5)_4[I_7]$ и нек-рых аминокомплексов. Анион $[I_9]^- \equiv [I_3(I_2)_3]^-$, обнаруженный в кристаллах $N(CH_3)_4[I_9]$, $2Cs[I_9]\cdot 3C_6H_6$ и $Rb[I_9]\cdot 2C_6H_6$, также содержит в качестве комплексообразователя анион $[I(I)_2]^- \equiv [I_3]^-$.

Склонность молекул иода к образованию цепочечных полииодид-ионов $(I_x)^-_\infty$, где $x = 3$, 5 или 7, наблюдается, когда молекулы в-в, взаимодействующие с иодом, имеют плоскую конфигурацию и способны после окисления создавать «стопочную» структуру с полостями и каналами, соизмеримыми по размерам и геометрии с полииодидной цепью. Известны три типа цепочечных полииодидов: полииодиды гетероциклич. соед. (тетратиафульвалена, тетратиатетрацена, феназина), тетрацианохинодиметана и пр.; полииодиды координац. соед. *d*-элементов с хелатообразующими макроциклич. лигандами плоской конфигурации (фталоцианины, дифенилглиоксиматы и др.); полииодиды полимерных углеводов и углеводородов (амилоза, полиацетилен, циклодекстрины и др.). Хорошо известное синее окрашивание р-ра крахмала при действии иода обусловлено образованием цепочечного полииодида амилозы (часто причисляемого к клатратам), содержащего цепи $\ldots[I_3]^-\ldots[I_3]^-\ldots$, заключенные в каналах амилозы. Образование полииодида полиацетилена обусловливает его высокую электрич. проводимость.

В водных р-рах наиб. стабилен анион $[I(I)_2]^-$, константа образования к-рого при 25 °С равна 724 л/моль. В орг. р-рителях устойчивость П. резко возрастает, напр. константа образования $[I(I)_2]^-$ в ДМФА $1{,}05\cdot 10^7$ л/моль.

Комплексообразователь в П. может быть замещен только на более электроположит. галоген, а лиганды – на более электроотрицат. галогены, напр.:

$$Cs[Br(Br)_2] + 0{,}5I_2 \rightarrow Cs[IBr_2] + 0{,}5Br_2$$
$$Cs[Br(Br)_2] + Cl_2 \rightarrow Cs[BrCl_2] + Br_2$$

П. обладают разл. термич. устойчивостью. $Cs[ClF_4]$ устойчив до 300 °С, а $CF_3[IF_2]$ диссоциирует уже в обычных условиях. При термич. разложении П. всегда образуется соль с более электроотрицат. галогеном, напр.:

$$Cs[I(BrCl)] \rightarrow CsCl + IBr$$

Получают П. непосредств. взаимод. галогенидов щелочных металлов или NR_4Hal с галогенами и межгалогенными соед. в р-рах, напр.:

$$CsCl + ICl_3 \rightarrow Cs[ICl_4]$$
$$N(CH_3)_4I + 2I_2 \rightarrow N(CH_3)_4[I_5]$$

П. применяют в качестве твердых электролитов (полииодиды щелочных металлов и тетраалкиламмония), лек. и антимикробных препаратов (полииодиды орг. оснований), в аналит. химии (напр., KI_3), для разделения (напр., Rb и Cs) и очистки в-в, при создании полимеров с регулируемыми электрич. св-вами (напр., допированный полиацетилен).

Лит.: Мачнач В. О., Иод в проблемы жизни, Л., 1974; Степин Б. Д., Степина С. Б., «Успехи химии», 1986, т. 55, в. 9, с. 1434–51; Степин Б. Д., «Координационная химия», 1986, т. 12, в. 12, с. 1587–98; его же, «Успехи химии», 1987, т. 56, в. 8, с. 1273–95; его же, «Координационная химия», 1987, т. 13, с. 589.

ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИ́Д (полигексаметиленадипамид, полиамид-6,6, найлон-6,6, зайтел 101, анид и др.) $[—HN(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO—]_n$, аморфно-кристаллич. бесцв. роговидный полимер; мол. м. $(15–30)\cdot 10^3$; т. стекл. 45–70 °С, т. пл. 265 °С; плотн. 1,130–1,150 г/см³; раств. в феноле, *м*-крезоле, муравьиной к-те, конц. H_2SO_4. Равновесное влагосодержание 3,5–4% при 20 °С и 65%-ной относит. влажности воздуха. П. сочетает высокую мех. прочность, в т. ч. при ударных нагрузках, эластичность и износостойкость, что обусловливает хорошие эксплуатац. св-ва изделий из него. Для П. характерны: $\sigma_{раст}$ 75–110 МПа, $\sigma_{изг}$ 100–120 МПа, $\sigma_{сж}$ 100–110 МПа; модуль упругости 1500–1600 МПа; ударная вязкость 100–160 кДж/м²; относит. удлинение 80–100%; твердость по Бринеллю 80–100 МПа; теплостойкость по Вика 230 °С, по Мартенсу 65 °С; коэф. теплопроводности 0,24–0,29 Вт/(м·К); C_p^0 0,08 кДж/(кг·К); температурный коэф. линейного расширения $(5–6)\cdot 10^{-5}$ °С$^{-1}$; $\rho_v 10^{13} – 10^{14}$ Ом·см; tg δ 0,02 при 1 МГц и 4,0 при 1 МГц; электрич. прочность 20–25 кВ/мм; водопоглощение 7–8%; бензостойкость 0,4%.

При нагр., под действием O_2 воздуха, УФ и радиац. излучений П. подвергается деструкции, в результате чего снижается мол. масса и ухудшаются мех. св-ва. Поэтому для увеличения срока службы изделий из П. в пром-сти в него вводят разл. термо- и светостабилизаторы (ароматич. амины, фенолы и нек-рые неорг. соли).

Для придания повыш. гигроскопичности замещают водород амидной группы в П. на гидроксиметильную группу

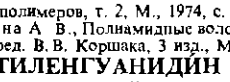
или полиэтиленоксидные цепи (р-цией с формальдегидом или этиленоксидом соотв.).

Осн. метод получения П.– равновесная гидролитич. поликонденсация гексаметилендиамина (Г) с адипиновой к-той (А) в расплаве. Мономеры используют в виде соли (соль АГ с т. пл. 183–184 °С), т. к. при этом точно соблюдается их эквимол. соотношение, что обеспечивает получение П. высокой мол. массы.

Из П. формованием из расплава (см. *Полиамидные волокна*) производят волокна и нити (на это тратят ~90% выпускаемого в мире П.), литьем под давлением и экструзией – шестерни, вкладыши подшипников, втулки, ленты, листы, трубы и др. изделия для машино- и приборостроения, электротехники.

Лит. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 810; Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В., Полиамидные волокна, М., 1976; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, 3 изд., М., 1985. *А. В. Волохина*

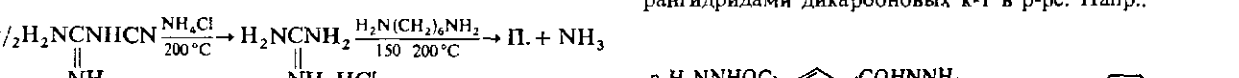
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН (метацид), линейный (ф-ла I) или разветвленный полимер; прозрачная стек-



I

лообразная масса; т. размягч. 100–150 °С; раств. в воде. В водных 10%-ных и более высокой концентрации р-рах П. при комнатной т-ре вследствие интенсивного образования водородных связей происходит студнеобразование. Зависимость между характеристич. вязкостью $[\eta]$ и среднемассовой мол. массой $\bar{M}_w$ выражается ур-нием: $[\eta] = 1{,}86 \cdot 10^{-3} \times \bar{M}_w^{0{,}38}$. В ИК спектре имеется интенсивная полоса при 1680 $см^{-1}$.

Низкомолекулярный П. (характеристич. вязкость $[\eta]$ 0,05—0,1 дл/г) синтезируют термич. поликонденсацией в расплаве гексаметилендиамина с гуанидингидрохлоридом. В технике, ввиду близости условий, синтез последнего (из дициандиамида и NH_4Cl) и П. совмещают в одном процессе:



Высокомолекулярный П. ($[\eta]$ 0,5–1,5 дл/г) получают поликонденсацией низкомолекулярного П. с энихлоргидрином в водном р-ре в присут. щелочи.

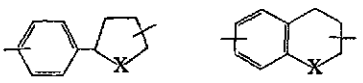
П.– эффективный фунгицид и антисептик (золотистый стафилококк гибнет при концентрации П. 0,0015%, синегнойная палочка – при 0,007%), используемый для подавления внутрибольничной инфекции в роддомах и больницах, для защиты от повреждения микроорганизмами разл. пром. изделий (напр., кинопленки, тканей) и продуктов при хранении, для защиты с.-х. растений от болезней. В технике П. применяют как флокулянт для очистки оборотных вод в произ-ве бумаги и в др. технол. процессах, как адгезионную добавку в композиц. материалах, для замены NaCN в гальванотехнике, как аппрет для противоусадочной отделки шерсти и др.

П. относится к малоопасным в-вам: $ЛД_{50}$ 815 мг/кг для гидрохлорида и 2500 мг/кг для фосфата (мыши, крысы, перорально), при действии на кожу соотв. 10 000 и 13 000 мг/кг; в воде водоемов ПДК 3 мг/л.

Лит., Гембицкий П. А. [и др.], «Хим. пром-сть», 1984, № 2, с. 18(82)–19(83). *П. А. Гембицкий.*

ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНСЕБАЦИНАМИ́Д, см. *Полиамиды.*

ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕ́НЫ, полимеры, содержащие в повторяющемся звене макромолекулы в качестве фрагментов ароматич. карбоциклы (бензольные, нафталиновые) и гетероциклы (имидазольные, оксадиазольные или др.). Наиб. распространены П., содержащие 5- и 6-членные циклы. Ароматич. карбоциклы м. б. соединены с гетероциклами простой связью (ф-ла I) или конденсированы (II).



I II

X=N,S,O или др. гетероатом

Методы синтеза П.: гл. обр. полициклоконденсация (см *Полициклизация*); поликонденсация (полиамидирование, полиэтерификация) из мономеров, содержащих указанные циклич. фрагменты; полимераналогичные превращ. из других П. Отличит. особенность П.– сочетание высоких теплои термостойкостей. Кроме того, для них характерны высокие прочностные показатели, хорошие диэлектрич. св-ва, высокая хим. и радиац. стойкость. Благодаря этому применяют П. в авиации, космич. технике, электронике, машиностроении и др. отраслях пром-сти. Наиб. значение имеют *поли(ариален-бис-бензимидазолы), полибензимидазолы, полибензоксазолы, полиимиды, полиоксадиазолы, полихиноксалины*

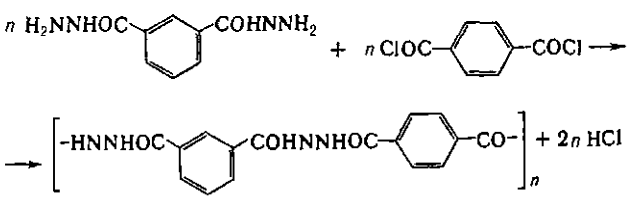
Первые работы по высокомолекулярным П. относятся к 1959–61.

Лит. Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Олкок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, пер. с англ., М., 1970 Коршак В. В., Химическое строение и температурные характеристики полимеров, М., 1970; Полиимиды – класс термостойких полимеров, Л., 1983, Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984

Я. С. Выгодский

ПОЛИГИДРАЗИ́ДЫ, линейные гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся гидразидные группы —OCHNNHCO—. Наиб. подробно изучены ароматические П. Высокомол. волокнообразующие бесцв. аморфно-кристаллич. в-ва; раств. в орг. р-рителях амидного типа и ДМСО, быстро гидролизуются H_2SO_4. При нагр. выше 250 °С теряют воду, превращаясь в поли-1,3,4-оксадиазолы.

П. могут быть получены поликонденсацией дикарбоновых к-т или их производных (эфиров, хлорангидридов) с гидразином или дигидразидами дикарбоновых к-т. Осн. способ – низкотемпературная поликонденсация дигидразидов с хлорангидридами дикарбоновых к-т в р-ре. Напр.,



Из р-ров П. можно формовать прочные термостойкие волокна и превращать их нагреванием выше 250 °С в более термостойкие поли-1,3,4-оксадиазольные волокна. П.– фор-нолимеры в произ-ве *полиоксадиазолов* и изделий из них.

Лит., Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 813; Терможаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, М., 1978; Сверхвысокомодульные полимеры, под ред. А. Чиферри, И. Уорда, пер. с англ., Л., 1983.

А. В. Волохина

ПОЛИГИДРОКСИАМИ́ДЫ, ароматич. *полиамиды*, содержащие в макромолекуле группы OH в *орто*-положении к группе —NHCO—. Промежут. полимеры при синтезе *полибензоксазолов.*

ПОЛИГЛИКОЛИ́Д [полидигликолид, поли(1,4-диоксан-2,5-дион)] $[—OCH_2C(O)—]_n$, линейный кристаллич. непрозрачный полимер палевого цвета; степень кристалличности 35–65% в зависимости от условий получения; т. стекл. 37–42 °С, т. пл. 227–230 °С; плотн. ок. 1,6 г/$см^3$ (плотн. аморфной и кристаллич. фаз 1,5 и 1,7 г/$см^3$ соотв.); не раств. в воде и орг. р-рителях; в пересчете на 100%-ную кристалличность $\Delta H^0_{пл}$ 23,5 ± 0,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −1411 ± ± 1,6 кДж/моль, C^0_p 136,7 Дж/(моль·К). Вязкость расплава П. при 240 °С достигает 9000 Па·с.

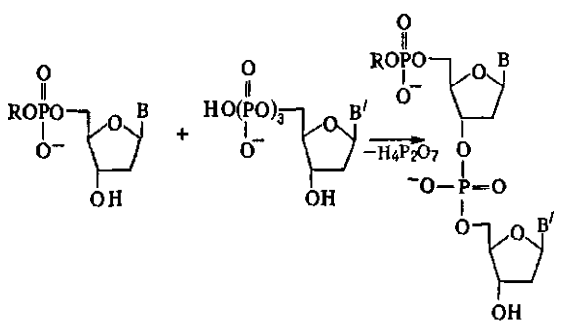
Термич. деструкция П. начинается при 240–250 °С и протекает с образованием гл. обр. гликолида (энергия актива-

ции 136,3 кДж/моль). При γ-облучении П. деструктируется по связи C(O)—O и сшивается в результате отрыва протона от группы CH_2. В воде и водных р-рах щелочей и к-т П. гидролизуется до гликолевой к-ты (процесс автокаталитический). Он нетоксичен; в тканях живого организма полностью биодеструктируется с образованием нетоксичных продуктов.

В пром-сти П. получают полимеризацией гликолида в массе при 140–230 °С в атмосфере инертного газа (кат.– оксиды, галогениды, алкоголяты и алкильные соед. Sn, Sb, Zn, Mg, Al или др. металлов). Чаще всего процесс проводят при 190–220 °С (кат.– $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, октаноат Sn или др.) в присут. высших спиртов, выполняющих роль активатора процесса и регулятора мол. массы; энергия активации полимеризации ок. 70 кДж/моль. Перерабатывают П. экструзией и литьем под давлением; из расплава формуют нити ($\sigma_{раст}$ ок. 600 МПа, относит. удлинение 15–20%). П. и его сополимер с лактидом (молярное соотношение 92:8) применяют в медицине как рассасывающиеся материалы (хирургич. нити, носители лекарств, покрытия на раны и ожоги, лек. капсулы, штифты для остеосинтеза и др.). По сравнению с П. сополимер медленнее рассасывается в организме, обладает лучшей р-римостью, и поэтому его легче очищать и перерабатывать. Нити из П. и сополимера выпускаются с нач. 70-х гг. 20 в. под назв. дексон (США) и викрил (Великобритания).

Лит.: Лебедев Б. В. [и др.], «Высокомол. соед.», 1978, Сер. А, т. 20, № 1, с. 29–37; Langer R., Peppas N., «J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.», 1983, v. C. 23, № 1, p. 61–126. *А. К. Хомяков.*

ПОЛИДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕОТИ́Д-СИНТЕ́ТАЗЫ, ферменты класса трансфераз, катализирующие образование фосфодиэфирной связи при синтезе ДНК:



R – цепь ДНК, B,B′ – остаток пуринового или пиримидинового основания

П. представлены большой группой ферментов. ДНК-зависимые ДНК-полимеразы участвуют в *репликации* (удвоении) ДНК в цикле деления клетки, *репарации* (устранении дефектов) ДНК и репликации ДНК митохондрий и хлоропластов; матрицей для синтеза ДНК, катализируемого этими ферментами, служит односпиральная ДНК. Все семейства, роды и виды известных живых организмов содержат ферменты, не содержащие коферменты, и отличающиеся по мол. массе, кол-ву субъединиц, pH, при к-ром фермент обладает макс. активностью.

Молекула осн. репликативной ДНК-полимеразы Escherichia coli (E. coli) имеет мол. м. ок. 385 тыс., состоит из 7 разл. субъединиц; помимо активного центра, участвующего в образовании фосфодиэфирной связи (полимеризующий центр), содержит еще один активный центр, катализирующий гидролиз концевой 3′–5′-фосфодиэфирной связи с образованием 2′-дезоксинуклеозид-5′-монофосфата, благодаря чему осуществляется коррекция ошибок в биосинтезе ДНК. Осн. репарац. ДНК-полимераза E. coli – ДНК-полимераза I (мол. м. 109 тыс.); содержит также еще третий активный центр, катализирующий гидролиз ДНК с 5′-конца с образованием моно- и олигодезоксирибонуклеотидов.

У млекопитающих и человека репликативный синтез ДНК катализируют две ДНК-полимеразы (α и δ). Первая из них (репликаза) имеет мол. м. 250–300 тыс., состоит из 3–4 разл. субъединиц, содержит кроме полимеризующего активный центр для синтеза коротких рибоолигонуклеотидов, служащих затравками синтеза ДНК. Др. фермент (δ) изучен мало, его мол. м. 150–200 тыс. Осн. репаративную ф-цию у этих организмов выполняют ДНК-полимеразы β (мол. м. 38–40 тыс.), состоящие из одной субъединицы, на к-рой расположен только полимеризующий активный центр. У млекопитающих и человека репликация ДНК в митохондриях осуществляется с помощью ДНК-полимеразы γ (мол. м. 150–300 тыс.), состоящей, по-видимому, из одной субъединицы с полимеризующим активным центром.

Среди РНК-зависимых ДНК-полимераз (обратных транскриптаз) наиб. изучены ферменты, продуцируемые ретровирусами (в т. ч. вирусом, вызывающим СПИД), гепаднавирусами (напр., вызывающими гепатит В) и др. Они также сильно различаются по мол. массе, субъединичному составу; содержат полимеризующий активный центр, а иногда также эндорибонуклеазный активный центр, расщепляющий вирусную РНК после окончания синтеза на ней провирусной ДНК.

Концевые дезоксинуклеотидил-трансферазы мало изучены, они осуществляют синтез ДНК без матрицы, состоят из одной субъединицы (мол. м. 62 тыс.), содержащей только полимеризующий активный центр.

Определены первичные структуры ДНК-полимеразы I из E. coli, ДНК-полимеразы β человека и крысы, ряда вирусных обратных транскриптаз и др. Гены нек-рых ДНК-полимераз клонированы и экспрессированы (встроены в генетич. аппарат) в E. coli. Ингибиторы разл. ДНК-полимераз – гл. обр. аналоги 2′-дезоксиуклеозидов и 2′-дезоксинуклеотидов. Нек-рые из них (напр., 3′-азидо-3′-дезокситимидин, или азидотимидин) применяют в противовирусной терапии, в т. ч. против СПИДа.

Лит.: Краевский А. А., Куханова М. К., Репликация ДНК у эукариот, в кн.: Итоги науки и техники. Сер. Молекулярная биология, т. 22, М., 1986; Kornberg A., DNA replication, S. F., 1980; его же, DNA replication, Suppl., S. F., 1982. *А. А. Краевский.*

ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНОКСИ́Д, см. *Полифениленоксиды.*

ПОЛИДОДЕКАНАМИ́Д, см. *Полиамиды.*

ПОЛИЕ́НОВЫЕ АНТИБИО́ТИКИ, см. *Макролиды.*

ПОЛИЕ́НЫ, орг. соед., содержащие в молекуле не менее трех изолированных или сопряженных связей C=C. Двойные связи в молекуле П. могут иметь *цис-* или *транс*-конфигурации либо их сочетание. Соед. с кумулированными двойными связями (*кумулены*) обычно не относят к П.

П. широко распространены в природе. Так, к П. относят НК, витамины A и D_2, терпены, напр. *оцимен*, ликопин $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2[C(CH_3){=}CHCH{=}CH]_3[CH{=}{=}C(CH_3){-}CH{=}CH]_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2$, наличие к-рого определяет окраску красных помидоров.

Св-ва П. зависят от числа двойных связей в молекуле. Алифатические П. (вплоть до C_{10}) – бесцв. в-ва, высокомол. сопряженные П. обладают интенсивной желтой или коричневой окраской, образуют ассоциаты (даже в разб. р-рах), для них характерно наличие парамагн. центров.

Увеличение длины молекулы П. с сопряженными двойными связями сопровождается постепенным удлинением простых и укорачиванием двойных связей, однако полного выравнивания длин связей не происходит. По мере возрастания длины молекулы сопряженных П. энергия перехода электрона в возбужденное состояние снижается; в соответствии с этим в электронных спектрах гексатриена, октатетраена, β-каротина (соотв. 3, 4 и 11 связей C=C) максимум поглощения 260, 302 и 451 нм. В спектрах комбинац. рассеяния таких П. присутствуют две интенсивные полосы в области 1600 и 1140 $см^{-1}$; при увеличении в молекуле числа двойных связей линия в спектре в области 1600 $см^{-1}$ смещается в область более низких частот, др. линия спектра при этом не меняет своего положения.

П. обладают св-вами *ненасыщенных углеводородов*. В несопряженных П. двойные связи независимы друг от друга и имеют одинаковую реакц. способность; в сопряженных П. реакц. способность двойных связей возрастает с увеличением их числа. Сопряженные П. обладают высокой термостойкостью, выдерживают нагревание в инертной атмосфере до 400—500 °С, на воздухе до 300 °С; незамещенные П. легко окисляются O_2 воздуха, с введением заместителей (напр., Ph) устойчивость к действию кислорода повышается; присутствие электроноакцепторных заместителей затрудняет процессы галогенирования, гидрирования, окисления. П. с *цис*-конфигурацией двойных связей присоединяют малеиновый ангидрид. Низкомолекулярные П. способны к полимеризации.

П. с сопряженными двойными связями, имеющими *транс*-конфигурацию, получают с помощью *Виттига реакции* и р-ции Хорнера (ур-ние 1), конденсацией непредельных ацеталей с виниловыми эфирами и др.; П. с изолир. двойными связями и *цис*-конфигурацией цепей – разл. способами введения в молекулу *цис*-двойных связей, а также тройных связей (см. *Полимеры*) с послед. каталитич. гидрированием; П. с изолир. и сопряженными двойными связями – с помощью *Кэрролла—Каймела реакции*. Высокомолекулярные П. получают полимеризацией ацетилена (см. *Полиацетилен*) и его производных (ур-ние 2), дегидратацией поливинилового спирта (3), дегидрогалогенполимеризацией низкомол. соед. (4), низкотемпературным дегидрогалогенированием поливинилиденгалогенидов (5):

$$C_6H_5CH{=}CHCHO + (C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH{=}CHCH_2 —$$

$$—P(O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{трет\text{-}C_4H_9OK} C_6H_5(CH{=}CH)_5C_6H_5 \quad (1)$$

$$nRC{\equiv}CR' \rightarrow (RC{=}CR')_n \quad (2)$$

(R,R′ = H, Alk, Ar, Hal, COOH и др.)

$$—CH_2CH(OH)[CH_2CH(OH)]_n— \xrightarrow[-H_2O]{} —CH{=}CH(CH{=}CH)_n— \quad (3)$$

$$nRCHHalCH_2Hal \xrightarrow[-2HHal]{CaO} (RC{=}CH)_n \quad (4)$$

(R = Alk, Ar, CN, AlkO и др.)

$$—(CH_2CHHal)_n— \xrightarrow[20\,°C]{KOH,\ ТГФ} (CH{=}CH)_n— \quad (5)$$

К П. относят промышленно важные полимеры – бутадиеновые, бутадиен-нитрильные и нек-рые др. каучуки. Нек-рые П. используют в качестве высокоомных полупроводниковых материалов (см. *Полупроводники*).

Сосд. ряда бензола, содержащие в молекуле формально три связи С≡С, не обладают св-вами П. и рассматриваются отдельно. О макроциклических П. см. *Аннулены*; о высокомолекулярных П. см. *Поливинилены*.

Лит.: Успехи органической химии, пер. с англ., т. 4, М., 1966; Берлин А. А., Черкашин М. И., «Высокомол. соед.», 1971, т. (А)13, № 10, с. 2298–2308; Химия полисопряженных систем, М., 1972; Овчинников А. А., Украинский И. И., Квенцель Г. В., «Успехи физ. наук», 1972, т. 108, в. 1, с. 81–111; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, 1981, М., с. 233–81; Chien James C. W., Polyacetylene: chemistry, physics and material science, Orlando–[a. o.], 1984; Saxman A., Liepins R., Aldissi M., «Progress Polymer Science», 1985, v. 11, p. 57–89.

Ю. П. Кудрявцев.

ПОЛИИЗОБУТИЛЕ́Н [—$C(CH_3)_2CH_2$—]$_n$. Высокомолекулярный П. (оппанол В, вистанекс MML) – бесцв. каучукоподобный аморфный полимер, кристаллизующийся при большом растяжении; среднемассовая мол. м. $(70–225)\cdot10^3$. Раств. в ароматич., алифатич. и хлорир. углеводородах, минер. маслах, набухает в диэтиловом эфире, сложных эфирах, жирах и растит. маслах, не раств. в воде. Плотн. 0,920 г/см^3 (25 °С); n_D^{25} 1,5070–1,5080; т. стекл. ок. –70 °С; теплостойкость по Мартенсу 65–80 °С; C_p $1,88\cdot10^3$ Дж/(кг·К), коэф. теплопроводности 0,116–0,139 Вт/(м·К); $\rho_v > 10^{15}$ Ом·см; tgδ $(3–5)\cdot10^{-4}$; электрич. прочность 16–20 МВ/м. Обладает очень низкой паро- и газопроницаемостью; через пленку толщиной 1 мм проницаемость водяного пара 0,0006 г/(м^2·ч), водопоглощение за 24 ч не более 0,1%. Эластич. св-ва П. сохраняются до –50 °С; при дальнейшем понижении т-ры он медленно теряет эластичность, становится хрупким.

П. – насыщ. полимер, благодаря чему обладает высокой тепло- и светостойкостью, устойчив к действию O_2 и O_3, большинства к-т, щелочей, водных р-ров солей. Не стоек к ионизирующему излучению. Стабилизируют П. антиоксидантами фенольного типа, а также наполнителями (техн. углерод, тальк, мел, синтетич. смолы).

Получают П. катионной полимеризацией изобутилена при т-рах от –80 до –100 °С (кат. – BF_3, $AlCl_3$ или др.). Используя жидкий этилен как р-ритель мономера и хладагент, полимеризацию проводят на бесконечной движущейся ленте; для удаления этилена и катализатора полученный полимер обрабатывают в смесителе-мастикаторе, обогреваемом паром. В аппарате с интенсивным перемешиванием полимеризацию проводят по технологии, аналогичной произ-ву *бутилкаучука* в среде метилхлорида. Выпускают в виде блоков или крошки.

Перерабатывают П. на обычном оборудовании резиновой пром-сти (напр., вальцы, каландры, экструдеры, прессы) при 140–200 °С; при этом его мол. масса почти не изменяется. Длительная мех. обработка при т-рах ниже 100 °С приводит к деструкции. П. совмещается с НК и СК, пластиками, синтетич. смолами, парафином, битумом, минер. наполнителями и пигментами. Наполнители снижают хладотекучесть, повышают прочность и твердость П. Его технол. св-ва значительно улучшаются при введении наполнителей и повышении т-ры переработки. Для ненаполненного П. $\sigma_{раст}$ 1,5–6,0 МПа, относит. удлинение 500–1000%, твердость 20–35, для наполненных смесей – соотв. 2,5–9,0 МПа, 20–550%, 30–93. П. может быть вулканизован смесью ди-*трет*-бутилпероксида, серы и хинондиоксима при 165 °С.

Высокомолекулярный П. применяют для изготовления листовых химически стойких и гидроизоляц. материалов, прорезиненных тканей, электроизоляц. материалов, *герметиков, липких лент*. Углеводородные р-ры и водные дисперсии П. используют как клеи в произ-ве искусств. меха (в т. ч. каракуля), замши и др. материалов на текстильной основе, а также как пропиточные составы в произ-ве бумаги и асбокартона. Водные дисперсии П. и его смеси с очищенным парафином применяют для покрытия сыров и др. пищ. продуктов.

Низкомолекулярный П. (П-20, вистанекс LM) – вязкая жидкость; среднемассовая мол. м. $(8,7–25)\cdot10^3$ [выпускают также продукты с мол. м. $(0,3–5)\cdot10^3$]; η 8 – $15\cdot10^3$ Па·с (20 °С) и 0,6 – $2,2\cdot10^3$ Па·с (50 °С); плотн. 0,880–0,910 г/см^3 (20 °С); n_D^{20} 1,5020–1,5060; т. стекл. в зависимости от мол. массы колеблется от –68 до –80 °С, т. воспл. 130–240 °С; кислотное число не более 0,05 мг KOH/г, иодное число не более 4 мг I_2/100 г.

Низкомолекулярный П. хорошо раств. в тех же р-рителях, что и высокомолекулярный П., частично раств. в высших спиртах и сложных эфирах; обладает хорошими диэлектрич. св-вами и высокой хим. стойкостью. П. стабилизируют небольшими добавками ингибиторов.

Низкомолекулярный П. с мол. м. $(0,3–5)\cdot10^3$ получают катионной полимеризацией изобутилена из углеводородных фракций C_4 газов крекинга и пиролиза нефти [кат. – сильные протонные к-ты, галогениды металлов, $Al(C_2H_5)_2Cl$, мол. сита]. П. с мол. м. $(8,7–25)\cdot10^3$ синтезируют так же, как высокомолекулярный П. и бутилкаучук, в среде метилхлорида или этилхлорида, но процесс проводят при более высокой т-ре или в присут. регуляторов мол. массы (диизобутиленов).

Низкомолекулярный П., содержащий на концах цепей группы COOH (мол. м. 1800–4000), получают озонированием высокомол. сополимера изобутилена с 2–4% пиперилена в присут. пиридина. П. с группами COOH и Br на концах цепей (мол. м. 1000–12000) – озонированием высокомол. бромбутилкаучука в инертном р-рителе.

Низкомолекулярный П. применяют как загущающие присадки к смазочным маслам и консистентным смазкам, основу невысыхающих герметиков, изоляц. масла для кабелей, конденсаторные и трансформаторные масла, а также для пропитки изоляц. бумаги и др. волокнистых материалов, предназначенных для обмотки электрич. кабелей, для изготовления клейких и изоляц. лент, пластырей и т. д. Композиции П. с битумом, асфальтом, гудроном, кам.-уг. смолой используют для гидроизоляции мягкой кровли, трубопроводов, швов в облицовке оросит. систем.

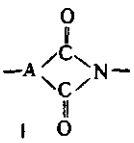
Мировое произ-во П. ~120 тыс. т (1989).

Лит.: Аносов В. И., в кн.: Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, 2 изд., Л., 1983, с. 277–89; Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Изобутилен и его полимеры, М., 1986, с. 32–166; Махлис Ф. А., Федюкин Д. Л., Терминологический справочник по резине, М., 1989, с. 213–15. *Е. П. Копылов.*

ПОЛИИЗОПРЕ́Н, см. *Гуттаперча, Изопреновые каучуки синтетические, Каучук натуральный.*

ПОЛИИМИ́ДНЫЕ ПЛЁНКИ, см. *Пленки полимерные.*

ПОЛИИМИ́ДЫ, полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы имидные циклы (ф-ла I), как правило, конденсированные с бензольными ядрами или др. циклами.

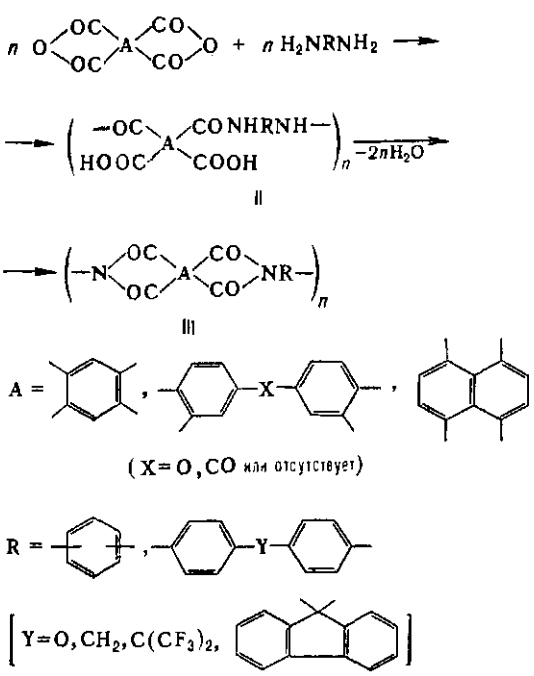


I

Различают П. с 5-, 6- и 7-членными имидными циклами. Наиб. практич. применение получили ароматич. линейные П. с пятичленными имидными циклами в основной цепи, содержащие остатки пиромеллитовой к-ты, 3,3′,4,4′-тетракарбоксидифенилоксида, 3,3′,4,4′-тетракарбоксидифенила или 3,3′,4,4′-тетракарбоксибензофенона и 4,4′-диаминодифенилоксида, *м*-фенилендиамина или др. диаминов. Такие П. сохраняют высокие физ.-хим. показатели в очень широком интервале т-р (от −270 до 325 °С).

Линейные полиимиды

Получение. Линейные П. получают обычно полициклоконденсацией диангидридов тетракарбоновых к-т и ароматич. диаминов в р-ре или расплаве в одну и две стадии (см. *Полициклизация*). Неплавкие и нерастворимые П. производят двустадийным методом. Вначале синтезируют полиамидокислоту (II):



II

III

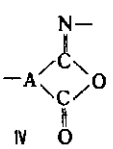
(X=O, CO или отсутствует)

1245

В качестве р-рителей диаминов обычно используют ДМФА, N,N′-диметилацетамид, N-метилпирролидон, ДМСО. К полученному р-ру при 15–25 °С добавляют при перемешивании порциями эквимолярное кол-во диангидрида, получая вязкий 10–25%-ный р-р полиамидокислоты. Для снижения скорости обратной р-ции р-ры полиамидокислот хранят при т-рах не выше 0 °С, а также получают их соли или эфиры.

Вторую стадию (т. наз. имидизацию) – циклизацию с образованием имидных циклов – осуществляют термически или каталитически. Термич. способ заключается в нагревании р-ра полиамидокислоты или чаще сформованной из нее пленки или волокна, а также порошка в вакууме или инертной атмосфере с повышением т-ры примерно до 300–350 °С. При этом степень полимеризации полимера сначала уменьшается (при 100–150 °С), а затем при более высоких т-рах вновь возрастает, что обусловлено протеканием полициклоконденсации по концевым амино- и ангидридным группам.

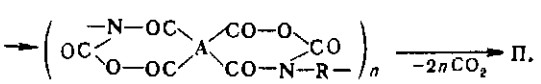
Обработка полиамидокислот смесями ангидридов карбоновых к-т (чаще уксусного) и третичных или гетероциклич. аминов (напр., триэтиламином, пиридином, хинуклидином) позволяет проводить каталитич. циклизацию при 20–100 °С и получать П. (III) со степенью полимеризации практически такой же, как у исходных полиамидокислот. По окончании каталитич. циклизации П. в ряде случаев подвергают кратковрем. термообработке при 300–350 °С. При действии на полиамидокислоты таких соед., как N,N′-дициклогексилкарбодиимид или ангидрид трифторуксусной к-ты, образуются полимеры с изоимидными (иминолактонными) циклами (IV), к-рые при повыш. т-рах превращ. в более термически и химически устойчивые имидные циклы I.



IV

Р-римые и(или) плавкие П., к-рые можно перерабатывать после циклизации, получают одностадийной полициклоконденсацией в высококипящих р-рителях (*м*-крезол, нитробензол) при 160–210 °С. Для получения высокомолекулярных П. необходимо тщательно удалять выделяющуюся при р-ции H_2O; этот процесс ускоряется в присут. карбоновых к-т или их амидов, третичных и гетероциклич. аминов, к-т Льюиса.

П. получают также взаимод. диангидридов тетракарбоновых к-т и диизоцианатов по схеме:

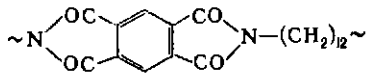


Р-цию проводят в ДМФА или N,N-диметилацетамиде в присут. третичных аминов или карбоновых к-т. Наиб. применение этот способ получил при синтезе полиамидоимидов – полимеров, содержащих в цепи имидные циклы и амидные группы. Их получают из трикарбоновых к-т или их производных, напр. тримеллитового ангидрида. По св-вам они близки П., за исключением термостойкости, к-рая на ~50 °С ниже, чем у П.

Свойства. Различают П. с алифатич. звеньями в основной цепи макромолекулы и чисто ароматические. Первые – твердые легко кристаллизующиеся в-ва белого или желтого цвета. Полипиромеллитимиды на основе алифатич. диаминов, содержащих менее 7 атомов С в молекуле, имеют высокие т-ры плавления, лежащие выше т-р их начала разложения (выше 350 °С); не раств. в известных орг. р-рителях. Полипиромеллитимиды на основе алифатич. диаминов, содержащих в цепи более 7 атомов С или имеющих разветвленную углеводородную цепь (не менее 7 атомов С), а также П. др. ароматич. тетракарбоновых к-т и разл. алифатич. диаминов размягчаются при т-рах 300 °С; такие П. хорошо перерабатываются прессованием, литьем под

1246

давлением или экструзией; т. стекл. 100–200 °С. В аморфном состоянии они хорошо раств. в *м*-крезоле, *сим*-тетрахлорэтане, хлороформе, не раств. в ДМФА, ацетоне, бензоле. Из р-ров и расплавов этих П. можно формовать эластичные весьма прочные пленки. Практич. применение находит в качестве кабельной изоляции поли-1,12-додекаметиленпиромеллитимид (ф-ла V), для пленки к-рого относит. удлинение 300%.



V

Ароматические П.– твердые трудно горючие в-ва аморфной, мезоморфной или кристаллич. структуры; цвет зависит от способа их получения и хим. строения исходных в-в. Так, поли-4-4′-дифенилпиромеллитимид и поли-4,4′-дифениленоксидпиромеллитимид соотв. темно-красного и светло-золотистого цвета; П. 3,3-*бис*-(4-аминофенил)фталида (анилинфталеина) и 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой к-ты – белого цвета. От *мн. орг. полимеров* ароматические П. отличаются весьма высокой плотн. (1,35–1,48 г/см^3); среднемассовая мол. м. (20–200)·10^3.

Ароматические П. отличаются высокой теплостойкостью; причем наиб. теплостойки П. на основе пиромеллитовой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой к-т, практически не размягчающиеся до начала термич. разложения; их т. стекл. 500 °С. Теплостойкость других П. хорошо регулируется варьированием природы мономеров и составляет обычно 300–430 °С.

Большинство ароматических П., особенно наиб. высокотеплостойкие, не раств. в известных орг. р-рителях и инертны к действию масел, а также почти не изменяются под действием разб. к-т. Такие П. раств. только в $SbCl_5$ и смеси его с $AsCl_3$, с разложением – в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4. С введением в боковую цепь разл. заместителей, особенно кардовых групп (фталидной, фталимидиновой, флуореновой, антроновой), р-римость П. существенно улучшается. Так, полипиромеллитимид анилинфталеина раств. в ДМФА, *м*-крезоле, *сим*-тетрахлорэтане, гексафтор-2-пропаноле, П. 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой или 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой к-ты и анилинфлуорена раств. также в метиленхлориде, хлороформе.

Под действием щелочей и перегретого пара ароматические П. гидролизуются, однако склонность к гидролизу существенно зависит от их природы. Так, П. с 5-членными имидными циклами заметно менее гидролитически устойчивы, чем аналогичные П. с 6-членными циклами. Среди П. с 5-членными имидными циклами наиб. подвержены гидролизу полипиромеллитимиды, наименее – П. 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой к-ты. П. подвергаются амиолизу; на этом основано травление П. гидразингидратом (при использовании в электронной пром-сти).

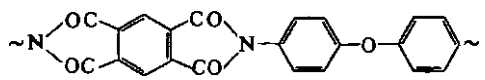
Ароматические П. отличаются высокой радиац. стойкостью. Так, пленки из поли-4,4′-дифениленоксидпиромеллитимида сохраняют хорошие мех. и электрич. характеристики после облучения электронами высокой энергии дозой 10^2 МДж/кг (пленки из полистирола и полиэтилентерефталата становятся хрупкими после облучения дозой 5 МДж/кг). П. стойки к действию O_3: сохраняют 50% прочности после выдержки 3700 ч на воздухе с примесью 2% озона; они также стойки к УФ излучению.

Важная особенность ароматических П.– их высокая термостойкость. Наиб. термостойки П., макромолекулы к-рых содержат только имидные циклы и ароматич. кольца. В вакууме и инертной атмосфере ароматич. полипиромеллитимиды стойки до 500 °С, выше этой т-ры происходит значит. уменьшение массы (до ~65% от исходной), после чего до 3000 °С масса остатка практически не изменяется. Ароматические П. устойчивы также в условиях длит. изотермич. нагревания; напр., уменьшение массы поли-4,4′-дифениленоксидпиромеллитимида после прогревания в инертной атмосфере 15 ч при 400, 450 и 500 °С составляет 1,5, 3,0 и 7,0% соответственно. Значительно интенсивнее П. разлагаются при термоокислении. Осн. продукты деструкции ароматических П.– CO и CO_2.

П.– среднечастотные диэлектрики, характеристики к-рых мало зависят от частоты и т-ры: ε 3–3,5, ρ 10^3–10^4 ТОм·м (20 °С) и 1 ТОм·м (200 °С); tgδ (1,0–1,5)·10^{-3} (20 °С).

Для П. характерны весьма высокая для орг. полимеров теплопроводность [150–180 Вт/(м·К)] и низкий коэф. трения (0,05–0,17 по стали).

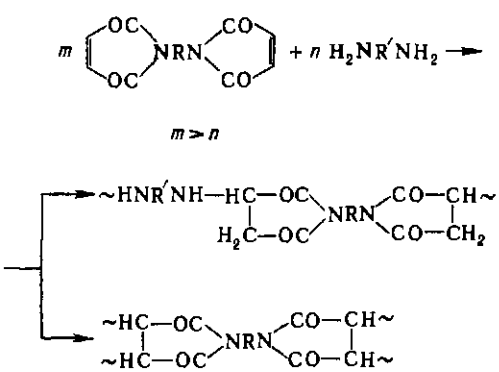
В ряду ароматических П. наиб. ценным комплексом св-в обладает поли-4,4′-дифениленоксидпиромеллитимид (ф-ла VI). Пленка этого П. (пленка ПМ в СССР, кантон Н в США) по св-вам при комнатной т-ре ($\sigma_{разр}$ 170 МПа, относит. удлинение 60%) аналогична полиэтилентерефталатной, но значительно превосходит ее при повыш. т-рах и сохраняет гибкость при криогенных т-рах.



VI

Сетчатые полимиды

Получение. Для синтеза сетчатых П. используют мономеры с числом функц. групп в молекуле больше двух, а также реакционноспособные олигомеры, содержащие имидные циклы. Функц. группы в них – концевые этинильные, нитрильные, изоцианатные, акриламидные или др., а также кетонные, дифениленовые или др. в основной цепи. Наиб. распространение благодаря доступности исходных в-в, легкости получения и переработки получили сетчатые П. на основе *бис*-малеинимидов. Формирование трехмерной структуры совмещают с переработкой П.; оно протекает при значительно более низких т-рах (200–250 °С), чем термич. циклизация полиамидокислот, и не сопровождается выделением низкомол. продуктов р-ции (чаще H_2O), увеличивающих пористость материалов и ухудшающих их св-ва. Р-цию проводят обычно в расплаве при 160–200 °С, используя избыток ненасыщ. компонента, напр. *бис*-(малеинимидо)дифенилметана, и диамин (напр., 4,4′-диаминодифенилметан), дитиол или др. При этом протекают две р-ции по активир. двойной связи *бис*-малеинимида–нуклеоф. присоединение второго компонента и полимеризация:



Свойства. Сетчатые П.– твердые в-ва, не размягчающиеся до начала термич. разложения на воздухе (до 400 °С); не раств. и не набухают в орг. р-рителях. По ряду св-в (мех. и электрич.) аналогичны линейным ароматическим П. Верх. т-ра их длит. эксплуатации (250–275 °С) на ~50 °С ниже, чем у ароматических П.

Св-ва стеклопластика (ПАИС в СССР, керамид и кинель во Франции) на основе связующего (композиции *бис*-

малеинимидодифенилметана и 4,4′-диаминодифенилметана) приведены ниже:

Плотн., г/см³	1,90
Термич. коэф. линейного расширения, K^{-1}	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Деформационная теплостойкость при напряжении 1,85 МПа, °С	349
$\sigma_{раст}$, МПа	
при 23 °С	186
при 260 °С	157
$\sigma_{изг}$, МПа	
при 23°С	343
при 260 °С	245
$\sigma_{сж}$ при 23 °С, МПа	230
Водопоглощение за 24 ч, %	0,2

Переработка и применение

Монолитные изделия из неплавких П. получают по технологии, аналогичной *порошковой металлургии*, подвергая полученные заготовки мех. обработке. Армир. пластики получают методами намотки, прессования, вакуум-формования. Термопластичные П. перерабатывают прессованием или литьем под давлением (см. *Полимерных материалов переработка*).

На основе ароматических П. получают все виды техн. материалов, предназначенных для длит. эксплуатации при 250–300 °С, а иногда и при более высоких т-рах. Выпускают: электроизоляц. полиимидную пленку, эмаль для обмоточных проводов, заливочные компаунды, связующие, клеи, пластмассы (порошковые кольца, подшипники, уплотнения, электрич. арматура, арматура атомных реакторов и др.), волокна (см. *Термостойкие волокна*), пенопласты (звукоизоляция, напр. в реактивных двигателях), лакокрасочные материалы. Армир. пластики на основе П. перспективны в качестве материалов для лопаток турбин, обтекателей самолетов, электронных печатных схем и т. п.

Первое упоминание о П. содержится в работе Т. Боджерта и Р. Реншоу (1908).

Лит. Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969, Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972, Аскадский А. А., Структура и свойства теплостойких полимеров, М., 1981, Полиимиды – класс термостойких полимеров, Л., 1983, Бюлер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем., М., 1984, Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака 3 изд., М., 1985. *Я. С. Выгодский*

ПОЛИИНЫ, орг. соед., **содержащие** в молекуле не менее трех изолированных или сопряженных связей C≡C.

П. широко распространены в природе, особенно в растениях семейства сложноцветных. Из растений рода кореопсис выделен ряд П. с 13 атомами С, напр. $CH_3(C{\equiv}C)_5CH{=}CH_2$, $CH_3CH{=}CH(C{\equiv}C)_4CH{=}CH_2$. В микроорганизмах найдены полииновые антибиотики: биформин $H(C{\equiv}C)_3{-}{-}CH_2CH(OH)CH_2OH$ и агроцибин $H(C{\equiv}C)_3CH{=}{=}CHCH_2OH$. К природным П. относят также карбин, аллотропную форму углерода.

Низшие сопряженные П. – чрезвычайно неустойчивые соед., напр. тетраин $H(C{\equiv}C)_4H$ разлагается при обычных условиях. Олигомерные П. чувствительны к свету. Их устойчивость увеличивается при замещении концевых водородных атомов алкильными или арильными заместителями (т-ры плавления таких соед. приведены в табл.).

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ (°С) ПОЛИИНОВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $R(C{\equiv}C)_nR$

n	$R = CH_3$	$R = C(CH_3)_3$
2	64	130–132
3	128	70
4	80*	99–100
5	−5*	129–130
6	−5*	140
7	—	150*
8	—	130*
10	—	100*

* Т-ра разложения

Полимерные сопряженные П. обладают большой тепло- и термостойкостью (напр., α-карбин переходит в графит при 2300 °С, не разлагаясь), а также фотоэлектрич. чувствительностью.

В спектрах ИК и комбинац. рассеяния П. присутствует характеристич. полоса при 2100–2200 $см^{-1}$.

Тройные связи в П. способны к р-циям присоединения и изомеризации. Олигомерные сопряженные П. вступают в р-ции нуклеоф. присоединения легче, чем ацетилен. Так, они легко присоединяют HCN, тогда как ацетилен – только в присут. катализаторов. При электроф. присоединении реакц. способность таких П. быстро падает с увеличением числа связей C≡C. Восстановление полииновых спиртов приводит к кумуленам, напр.:

$$(CH_3)_2C(OH)(C{\equiv}C)_2C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_2C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}C(CH_3)_2$$

Сопряженные циклич. и линейные П. способны к твердофазной топохим. полимеризации, при к-рой почти не меняется кристаллич. структура.

В несопряженных П. связи C≡C обладают одинаковой реакц. способностью и независимы друг от друга.

Получают П. окислит. димеризацией соответствующих ацетиленовых производных через их медные соли (р-ция Глазера, ур-ние 1); по *Кадио–Ходкевича реакции* (2); дегидрогалогенированием 1,1- или 1,2-дигалогенидов (3):

$$HOCH_2(C{\equiv}C)_2H + HC{\equiv}CCOOCH_3 \xrightarrow[O_2]{Cu^+}$$
$$\rightarrow HOCH_2(C{\equiv}C)_3COOCH_3 \quad (1)$$

$$HO(CH_2)_4(C{\equiv}C)_2H + BrC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{Cu^+}$$
$$\rightarrow HO(CH_2)_4(C{\equiv}C)_3CH_2OH \quad (2)$$

$$RCH(Hal)CH(Hal)(C{\equiv}C)_nR \xrightarrow{NaNH_2} R(C{\equiv}C)_{n+1}R \quad (3)$$

По р-ции Глазера из ацетилена получают α-карбин.

Для синтеза полимерных П. (в т. ч. содержащих связи C≡C в боковых цепях) используют р-ции поликонденсации (4), селективной полимеризации разл. мономеров по связям C≡C (5) или C=C (6):

$$n HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH + n OCNRNCO \rightarrow$$
$$\rightarrow [OCH_2C{\equiv}CCH_2OCONHRNHCO]_n \quad (4)$$

$$nHC{\equiv}CC_6H_4C{\equiv}CH \rightarrow [HC{=}C(C_6H_4C{\equiv}CH)]_n \quad (5)$$

$$nH_2C{=}C(CH_3)COOCH_2C{\equiv}CH \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_2C(CH_3)(COOCH_2C{\equiv}CH)]_n \quad (6)$$

Циклические П. используют для синтеза аннуленов. Некр-рые П. проявляют бактерицидные св-ва.

Лит. Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., «Успехи химии», 1963, т. 32, в. 5, с. 509–38, Прогресс полимерной химии. Сборник, под ред. В. В. Коршака, М., 1969, с. 87–102, Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Химия диацетилена, М., 1971, Станкевич И. В., Томилин О. Б., «Ж. структурной химии», 1977, т. 18, №4, с. 772–73, Мисин В. М., Черкашин В. М., «Успехи химии», 1985, т. 54, в. 6, с. 956, Коршак В. В. [и др.], «Доклады АН СССР», 1988, т. 300, № 4, с. 889–892 *Ю. П. Кудрявцев*

ПОЛИ-ε-КАПРОАМИД (полиамид-6, капрон, капролон, перлон, силон, амилан, найлон-6, пласкон и т. д.) $[-HN-(CH_2)_5CO-]_n$, бесцв. роговидная, в тонких слоях прозрачная масса; степень кристалличности до 60%; среднемассовая мол. м. $(10–35)\cdot10^3$; т. пл. 225 °С, т. размягч. 210 °С, т-ра хрупкости от −25 до −30 °С; плотн. 1,13 г/см³; раств. в конц. H_2SO_4 и конц. HCOOH, крезоле, фторир. спиртах и др. сильнополярных р-рителях. Обладает высоким водопоглощением (до 12% по массе в зависимости от степени кристалличности).

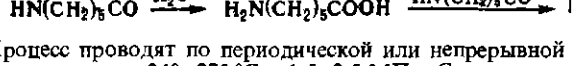
Для П. характерны высокая износостойкость, устойчивость формы при повыш. т-рах. Для промышленного П.:

$\delta_{раст}$ 400–850 МПа (ориентированный П.), $\delta_{изг}$ 90 МПа; ударная вязкость 150–170 кДж/м^2; модуль упругости при растяжении 500–750 МПа; относит. удлинение 20–35% (ориентированный П.); теплостойкость по Вика 160–180 °С, по Мартенсу 40–45 °С; C_p^0 1,7–2,1 кДж/(кг·К); ε 4,5–11,0 при 60 Гц и 3,6–4,3 при 1 МГц, tgδ 0,03–0,07 при 60 Гц и 0,03–0,13 при 1 МГц.

П. химически стоек, устойчив в маслах, бензине. В инертной атмосфере не разлагается даже при его т-ре плавления. При длит. хранении на воздухе, особенно при повышенных т-рах, а также при обработке озоном он окисляется с образованием пероксидных групп (это св-во используют для прививки к П. виниловых мономеров). П. не гидролизуется водой; заметный гидролиз происходит при нагр. и ускоряется в присут. щелочей и особенно к-т.

П. вступает в р-цию замещения по атому Н амидной группы, напр. при взаимод. с этиленоксидом образуется оксиэтилированный П., с амидом Na – натрийсодержащий П.

В пром-сти П. получают гл. обр. гидролитич. полимеризацией ε-капролактама (К.), протекающей под действием воды в присут. катализатора (серная, фосфорная, бензойная, уксусная или адипиновая к-та, гексаметиленадипинамид):



Процесс проводят по периодической или непрерывной технол. схеме при 240–270 °С и 1,5–2,5 МПа. Содержание в П. низкотемпературной водорастворимой фракции (К. и его олигомера) достигает 5–11%.

Анионную полимеризацию К. в пром-сти проводят в присут. Na-соли К. (катализатор) и нек-рых N-алкилимидов (активатор), напр. N-ацетилкапролактама. Р-ция протекает практически без индукц. периода (в отличие от гидролитич. полимеризации) при 140–200 °С и нормальном давлении. Анионную полимеризацию К. проводят в формах и получают полиамидные изделия методом хим. формования по схеме «мономер – изделие». Остаточное содержание мономера в П. не превышает 1,5–2,5%, его прочность при сжатии и статич. изгибе, а также твердость в 1,5–1,6 раза выше, ударная вязкость в 3–5 раз выше, а водопоглощение в 2,5 раза ниже, чем у П., получаемого гидролитич. полимеризацией. Используя при анионной полимеризации К. полифункцион. активаторы (напр., толуилендиизоцианат, N-метакрилоил-ε-капролактам, N, N′, N″-тримезиноил-*тер*-ε-капролактам и др.), получают разветвленный и частично сшитый П., мех. прочность к-рого выше, чем у обычного П.

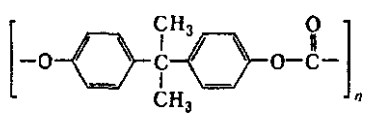
П. перерабатывают прессованием, экструзией, литьем под давлением. Применяют для произ-ва преим. волокон (см. *Полиамидные волокна*), а также зубчатых и червячных колес, втулок, болтов, гаек и др. деталей машин, пленок, как изоляц. материал в электро- и радиотехнике.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 935; Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В., Полиамидные волокна, М., 1976; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, 3 изд., М., 1985, с. 386.

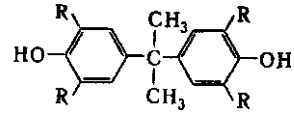
В. В. Курашев.

ПОЛИКАРБОНА́ТНЫЕ ПЛЁНКИ, см. *Пленки полимерные.*

ПОЛИКАРБОНА́ТЫ, сложные полиэфиры угольной к-ты и дигидроксисоединений общей ф-лы $[—ORO—C(O)—]_n$, где R – ароматич. или алифатич. остаток. Наибольшее пром. значение имеют ароматические П. (макролон, лексаи, юнилон, пеилайт, синвет, поликарбонат): гомополимер ф-лы I на основе 2,2-*бис*-(4-гидроксифенил)пропана (бисфенола А) и смешанные П. на основе бисфенола А и его замещенных – 3,3′,5,5′-тетрабром- или 3,3′,5,5′,-тетраметилбисфенолов А (ф-ла II; R = Br или CH_3 соотв.).



I



II

Свойства. П. на основе бисфенола А (гомополикарбонат) – аморфный бесцв. полимер; мол. м. (20–120)·10^3; обладает хорошими оптич. св-вами. Светопропускание пластин толщиной 3 мм составляет 88%. Т-ра начала деструкции 310–320 °С. Раств. в метиленхлориде, 1,1,2,2-тетрахлорэтане, хлороформе, 1,1,2-трихлорэтане, пиридине, ДМФА, циклогексаноне, не раств. в алифатич. и циклоалифатич. углеводородах, спиртах, ацетоне, простых эфирах.

Физ.-мех. св-ва П. зависят от величины мол. массы. П., мол. м. к-рых менее 20 тыс., – хрупкие полимеры с низкими прочностными св-вами, П., мол. м. к-рых ⩾ 25 тыс., обладают высокой мех. прочностью и эластичностью. Для П. характерны высокое разрушающее напряжение при изгибе и прочность при действии ударных нагрузок (образцы П. без надреза не разрушаются), высокая стабильность размеров. При действии растягивающего напряжения 220 кг/см^2 в течение года не обнаружено пластич. деформации образцов П. По диэлектрич. св-вам П. относят к среднечастотным диэлектрикам; диэлектрич. проницаемость практически не зависит от частоты тока. Ниже приведены нек-рые св-ва П. на основе бисфенола А:

Плотн. (при 25 °С), г/см^3	1,20
n_D^{25}	1,5850
Т. стекл., °С	150
Т. размягч., °С	220–230
$\sigma_{раст}$, МПа	65–70
$\sigma_{изг}$, МПа	95
Ударная вязкость по Шарпи (с надрезом), кДж/м^2	25–50
C_p^0, кДж/(кг·К)	1,17–1,2
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,20
Коэф. теплового линейного расширения, °С$^{-1}$	(5–6)·10^{-5}
Теплостойкость по Вика, °С	150–155
ε (при 10–10^6 Гц)	2,9–3,0
Электрич. прочность (образец толщиной 1–2 мм), кВ/мм	20–35
tg δ	
при 1 МГц	0,011
при 50 Гц	0,0007–0,0009
Равновесное влагосодержание (20 °С, 50%-ная относит. влажность воздуха), % по массе	0,2
Макс. поглощение воды при 25 °С, % по массе	0,36

П. характеризуются невысокой горючестью. Кислородный индекс гомополикарбоната составляет 24–26%. Полимер биологически инертен. Изделия из него можно эксплуатировать в интервале т-р от –100 до 135 °С.

Для снижения горючести и получения материала с величиной кислородного индекса 36–38% синтезируют смешанные П. (сополимеры) на основе смеси бисфенола А и 3,3′,5,5′-тетрабромбисфенола А; при содержании последнего в макромолекулах до 15% по массе прочностные и оптич. св-ва гомополимера не изменяются. Менее горючие сополимеры, имеющие также более низкое дымовыделение при горении, чем у гомополикарбоната, получены из смеси бисфенола А и 2,2-*бис*-(4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтилена.

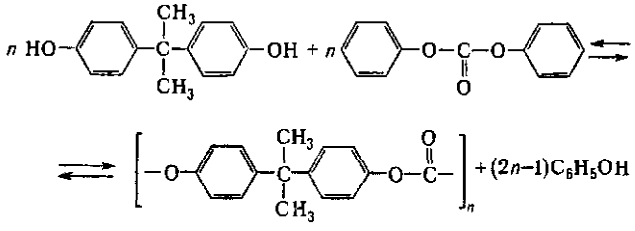
Оптически прозрачные П., обладающие пониж. горючестью, получены при введении в гомополикарбонат (в кол-ве менее 1%) солей щелочных или щел.-зем. металлов ароматич. или алифатич. сульфокислот. Напр., при содержании в гомополикарбонате 0,1–0,25% по массе дикалиевой соли дифенилсульфон-3,3′-дисульфокислоты кислородный индекс возрастает до 38–40%.

Т-ру стеклования, устойчивость к гидролизу и атмосферостойкость П. на основе бисфенола А повышают введением в его макромолекулы эфирных фрагментов; последние образуются при взаимод. бисфенола А с дикарбоновыми к-тами, напр. изо- или терефталевой, с их смесями, на стадии синтеза полимера. Полученные таким образом полиэфиркарбонаты имеют т. стекл. до 182 °С и такие же высокие

оптич. св-ва и мех. прочность, как у гомополикарбоната. Устойчивые к гидролизу П. получают на основе бисфенола А и 3,3',5,5'-тетраметилбисфенола А.

Прочностные св-ва гомополикарбоната возрастают при наполнении стекловолокном (30% по массе): $\sigma_{раст} \geqslant \geqslant 100$ МПа, $\sigma_{изг} \geqslant 160$ МПа, модуль упругости при растяжении 8000 МПа.

Получение. В пром-сти П. получают тремя методами. 1) Переэтерификация дифенилкарбоната бисфенолом А в вакууме в присут. оснований (напр., метилата Na) при ступенчатом повышении т-ры от 150 до 300 °С и постоянном удалении из зоны р-ции выделяющегося фенола:



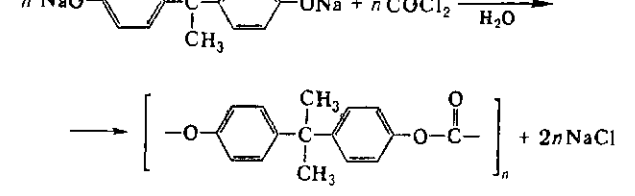
Процесс проводят в расплаве (см. *Поликонденсация в расплаве*) по периодич. схеме. Получаемый вязкий расплав удаляют из реактора, охлаждают и гранулируют.

Достоинство метода – отсутствие р-рителя; осн. недостатки – невысокое качество П. вследствие наличия в нем остатков катализатора и продуктов деструкции бисфенола А, а также невозможность получения П. с мол. м. более 50 000.

2) Фосгенирование бисфенола А в р-ре в присут. пиридина при т-ре $\leqslant 25$ °С (см. *Поликонденсация в растворе*). Пиридин, служащий одновременно катализатором и акцептором выделяющегося в р-ции HCl, берут в большом избытке (не менее 2 молей на 1 моль фосгена). Р-рителями служат безводные хлорорг. соединения (обычно метиленхлорид), регуляторами мол. массы – одноатомные фенолы.

Из полученного реакц. р-ра удаляют гидрохлорид пиридина, оставшийся вязкий р-р П. отмывают от остатков пиридина соляной к-той. Выделяют П. из р-ра с помощью осадителя (напр., ацетона) в виде тонкодисперсного белого осадка, к-рый отфильтровывают, а затем сушат, экструдируют и гранулируют. Достоинство метода – низкая т-ра процесса, протекающего в гомог. жидкой фазе; недостатки – использование дорогостоящего пиридина и невозможность удаления из П. примесей бисфенола А.

3) Межфазная поликонденсация бисфенола А с фосгеном в среде водной щелочи и орг. р-рителя, напр. метиленхлорида или смеси хлорсодержащих р-рителей (см. *Межфазная поликонденсация*):



Условно процесс можно разделить на две стадии, первая – фосгенирование динатриевой соли бисфенола А с образованием олигомеров, содержащих реакционноспособные хлорформиатные и гидроксильные концевые группы, вторая – поликонденсация олигомеров (кат. – триэтиламин или четвертичные аммонисные основания) с образованием полимера. В реактор, снабженный перемешивающим устройством, загружают водный р-р смеси динатриевой соли бисфенола А и фенола, метиленхлорид и водный р-р NaOH; при

непрерывном перемешивании и охлаждении (оптим. т-ра 20–25 °С) вводят газообразный фосген. После достижения полной конверсии бисфенола А с образованием олигокарбоната, в к-ром молярное соотношение концевых групп COCl и OH должно быть больше 1 (иначе поликонденсация не пойдет), подачу фосгена прекращают. В реактор добавляют триэтиламин и водный р-р NaOH и при перемешивании осуществляют поликонденсацию олигокарбоната до исчезновения хлорформиатных групп. Полученную реакц. массу разделяют на две фазы: водный р-р солей, отправляемый на утилизацию, и р-р П. в метиленхлориде. Последний отмывают от орг. и неорг. примесей (последовательно 1–2%-ным водным р-ром NaOH, 1–2%-ным водным р-ром H_3PO_4 и водой), концентрируют, удаляя метиленхлорид, и выделяют П. осаждением или посредством перевода из р-ра в расплав с помощью высококипящего р-рителя, напр. хлорбензола.

Достоинства метода – низкая т-ра р-ции, применение одного орг. р-рителя, возможность получения П. высокой мол. массы; недостатки – большой расход воды для промывки полимера и, следовательно, большой объем сточных вод, применение сложных смесителей.

Метод межфазной поликонденсации получил наиб. широкое распространение в пром-сти.

Переработка и применение. П. перерабатывают всеми известными для термопластов способами, однако гл. обр. – экструзией и литьем под давлением (см. *Полимерных материалов переработка*) при 230–310 °С. Выбор т-ры переработки определяется вязкостью материала, конструкцией изделия и выбранным циклом литья. Давление при литье 100–140 МПа, литьевую форму подогревают до 90–120 °С. Для предотвращения деструкции при т-рах переработки П. предварительно сушат в вакууме при 115 ± 5 °С до содержания влаги не более 0,02%.

П. широко применяют как конструкц. материалы в автомобилестроении, электронной и электротехн. пром-сти, в бытовой и мед. технике, приборо- и самолетостроении, пром. и гражданском стр-ве. Из П. изготовляют прецизионные детали (шестерни, втулки и др.), осветит. арматуру, фары автомобилей, защитные очки, оптич. линзы, защитные шлемы и каски, кухонную утварь и т. п. В мед. технике из П. формуют чашки Петри, фильтры для крови, разл. хирургич. инструменты, глазные линзы. Листы из П. применяют для остекления зданий и спортивных сооружений, теплиц, для произ-ва высокопрочных многослойных стекол – триплексов.

Мировое произ-во П. в 1980 составило 300 тыс. т/год, произ-во в СССР – 3,5 тыс. т/год (1986).

Лит.: Шнелл Г., Химия и физика поликарбонатов, пер. с англ., М., 1967; Смирнова О. В., Ерофеева С. Б., Поликарбонаты, М., 1975, Sharma C. P. [a. o.], «Polymer Plastics», 1984, v. 23, № 2, p. 119–23; Factor A., Orlando Ch. M., «J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.», 1980, v. 18, № 2, p. 579–92; Rathmann D., «Kunststoffe», 1987, Bd 77, № 10, S. 1027–31.

В. В. Америк.

ПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ (от греч. polýs – многочисленный и *конденсация*), синтез полимеров взаимодействием би- или полифункцион. мономеров и(или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомол. продукта (воды, спирта, NH_3, галогеноводорода, соответствующих солей и др.).

Классификация и терминология

П. бифункцион. мономеров наз. линейной; П., в к-рой участвуют хотя бы один мономер, имеющий более двух функц. групп, – трехмерной (образуются соотв. линейные и сетчатые полимеры). По типу (и числу) участвующих в р-ции мономеров различают гомополиконденсацию (участвует минимально возможное число типов мономеров – один или два) и сополиконденсацию. Важная разновидность П. – полициклоконденсация, при к-рой продукт линейной П. подвергается внутримол. циклизации (подробнее см. *Полициклизация*).

П. – ступенчатый процесс, при к-ром мономеры, взаимодействуя друг с другом, исчерпываются на сравнительно ранней стадии р-ции, а высокомол. полимер образуется обычно в результате р-ций ранее образовавшихся олигоме-

ров и полимерных цепей при глубине превращения функц. групп, близкой к 100%. При П. часто возможны обратная и разл. обменные р-ции (см. ниже). В зависимости от вклада этих р-ций различают равновесную (обратимую) П., когда вклад указанных, особенно обратной, р-ций велик, и неравновесную (необратимую) П., когда эти р-ции не оказывают практически влияния на процесс образования полимера. К первой условно относят П. с константой равновесия (K_p) больше 10^3, ко второй – с K_p менее 10^3 (обычно 0,1–10). При неравновесной П. обычно образуются значительно более высокомол. полимеры (мол. м. $\geqslant 100\,000$), чем при равновесной (мол. м. 20 000–30 000).

Мономеры

В качестве мономеров в П. используют соед., содержащие в молекуле не менее двух функц. групп. Их можно разделить на три осн. типа. 1) Мономеры (напр., диамины или дихлорангидриды дикарбоновых к-т), содержащие в молекулах одинаковые функц. группы, не способные в определенных условиях реагировать между собой. Полимер в этом случае образуется в результате П. разных мономеров, способных взаимодействовать друг с другом, напр.:

$$n\mathrm{H_2NRNH_2} + n\mathrm{ClOCR'COCl} \rightarrow$$
$$\rightarrow [-\mathrm{HNRNHCOR'CO}-]_n + 2n\mathrm{HCl}$$

2) Мономеры (напр., гидроксикислоты или аминокислоты), содержащие разл. функц. группы, к-рые способны реагировать друг с другом, приводя к образованию полимера, напр.:

$$n\mathrm{H_2NRCOOH} \rightarrow [-\mathrm{RCONH}-]_n + n\mathrm{H_2O}$$

3) Мономеры, содержащие одинаковые функц. группы, способные реагировать между собой в данных условиях, напр. гликоли, П. к-рых приводит к образованию простых полиэфиров:

$$n\mathrm{HOROH} \rightarrow [-\mathrm{OR}-]_n + n\mathrm{H_2O}$$

В условиях П. возможны случаи, когда функц. группы одного или неск. мономеров реагируют как друг с другом, так и между собой, обусловливая появление разнозвенности полимеров. Примером может служить образование наряду со сложноэфирными простых эфирных связей (диэтиленгликольных фрагментов) при синтезе полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля.

Функциональность и активность функц. групп мономера зависит от его строения, условий П. и природы реагирующего с ним мономера. При этом из определенных полифункцион. мономеров (мономеры с числом функц. групп больше двух) получают как линейные, так и сетчатые полимеры. Так, при П. *бис*-(*о*-фенилендиаминов) с *бис*-(α-дикетонами) образуются линейные, плавкие и р-римые полифенилхиноксалины, тогда как при р-ции этих же тетрафункцион. мономеров с дихлорангидридами дикарбоновых к-т получаются разветвленные и сетчатые полиамиды. Поэтому различают возможную, практическую и относительную (определяется как отношение практич. функциональности к возможной) функциональности мономеров.

Для П. наиб. распространены мономеры с амино-, карбокси-, гидрокси-, меркаптогруппами, из к-рых получают важнейшие типы поликонденсац. полимеров. В отличие от полимеризации, при к-рой для получения определенного полимера обычно требуется один мономер, поликонденсац. полимеры одного типа можно синтезировать из мономеров с самыми разнообразными функц. группами. Напр., при получении сложных полиэфиров гидроксилсодержащие мономеры м. б. заменены на галогенсодержащие или сложные эфиры, а вместо карбоновых к-т можно использовать их хлорангидриды, эфиры, соли, ангидриды и т. п. Естественно, что при такой замене меняются закономерности и условия П., тип катализа, характер концевых групп в образующихся макромолекулах и, кроме того, появляются возможности получения полимеров с заданным комплексом технол. и эксплуатац. св-в.

Основная и побочные реакции

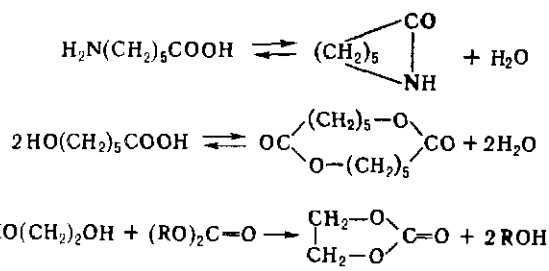
В общем виде схема основной р-ции П. – роста цепи – м. б. представлена след. образом.:

$$\mathrm{X}(n\text{-мер})\mathrm{X} + \mathrm{Y}(m\text{-мер})\mathrm{Y} \rightarrow \mathrm{X}[(n+m)\text{-мер}]\mathrm{Y} + \mathrm{A}$$

(n и m – любое целое число, включая единицу, X и Y – исходные функц. группы, A – низкомол. продукт П.). При этом взаимод. мономеров друг с другом или с образовавшимися олигомерами и последних между собой подчиняется практически одним и тем же законам.

Поскольку при П. мономеры исчерпываются уже при невысоких степенях завершенности р-ции, рост цепи высокомол. полимера происходит преим. в результате многократного соединения между собой олигомерных или полимерных молекул по концевым функц. группам (принцип многократного удвоения), при этом число молекул в системе уменьшается (в этом ступенчатый характер П.). Уменьшается в ходе П. и кол-во исходных функц. групп – реакционных (активных) центров, хотя в ряде случаев образующиеся при П. связи реагируют как между собой, так и с исходными реакц. центрами. Росту полимерной цепи при равновесной П. сопутствует обратная р-ция полимера с выделяющимся низкомол. продуктом, что ограничивает мол. массу полимера.

При П. функц. группы мономеров, олигомеров и полимерных цепей расходуются не только на рост цепи, но и на побочные р-ции (р-ции с примесями или со специально введенными в процесс в-вами, декарбоксилирование карбоновых к-т и др.), что также лимитирует мол. массу образующегося полимера. При П. возможны также циклизация и обменные р-ции. Циклизация м. б. внутримолекулярной, когда кольца образуются при р-ции функц. групп одной молекулы, или межмолекулярной при взаимод. двух или более молекул одинаковой или разл. природы, напр.:



Возможность циклизации определяется соотношением двух факторов: 1) снижения вероятности образования цикла по мере увеличения его размера (увеличение энтропии активации); 2) напряженности цикла, к-рая уменьшается при увеличении его размера вплоть до 6-членного, затем возрастает при изменении числа членов в цикле от 6 до 9–11, а затем вновь снижается при переходе к еще бо́льшим циклам. В результате совместного действия обоих этих факторов при получении методом П. разл. полимеров возможно образование больших циклов (20–40-членных). Циклообразованию способствует проведение р-ции в сильно разб. р-рах (см. *Краун-эфиры*).

Обменные р-ции особенно эффективны при повыш. т-рах П. Их делят на два осн. типа: 1) р-ции обмена образовавшихся при П. групп (сложноэфирной, амидной или др.) и даже нек-рых циклов (напр., имидного) с функц. группами мономеров или примесей (напр., алкоголиз, ацидолиз, аминолиз); 2) р-ции межцепного обмена между образовавшимися при П. одно- или разнотипными группами (напр., эфиролиз, амидолиз). Эффективность обменных р-ций зависит от соотношения скоростей основной и побочных р-ций. Обменные р-ции могут существенно влиять на мол. массу и ММР поликонденсац. полимера, микроструктуру сополимера. В

ряде случаев обменные р-ции положены в основу получения поликонденсац. гомо- и сополимеров, напр. синтез полиэтилентерефталата переэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем.

Ограничение роста полимерной цепи м. б. обусловлено и чисто физ. причинами, напр. преждевременным выпадением полимера из реакц. среды в осадок при П. в р-ре (особенно если это сопровождается его кристаллизацией), однако если выпадающий из р-ра полимер набухает в реакц. среде, рост цепи часто не прекращается.

Кинетика, катализ, молекулярно-массовое распределение

Своеобразие П., существенно отличающее ее от полимеризации, заключается в следующем: исчезновение мономеров в реакц. среде, как уже отмечалось, наступает задолго до образования полимера достаточно высокой степени полимеризации, или мол. массы; в большинстве случаев (при П. в гомог. условиях) получение полимера высокой мол. массы возможно *лишь при очень* высокой (близкой к количественной) степени завершенности р-ции (глубине превращения). Это наглядно иллюстрирует след. зависимость средней степени полимеризации ($\bar{n}$) полимера от степени завершенности р-ции (x): $\bar{n} = 1/(1-x)$. Поэтому особенно важно изучение кинетики П., имеющей специфику при протекании в гомо- или гетерогенных условиях.

Кинетика П., включающей бесконечное число актов роста цепи, как правило, с трудом поддается количеств. анализу. Для его упрощения вводят след. допущения (допущения Флори): 1) реакц. способности обеих однотипных функц. групп бифункцион. мономера одинаковы; 2) реакц. способность одной функц. группы бифункцион. мономера не зависит от того, прореагировала или нет др. группа; 3) реакц. способность функц. группы не зависит от размера молекулы, с к-рой она связана. При этом описание кинетики П. становится таким же, как кинетики аналогичных р-ций низкомол. соединений (см. *Кинетика химическая*). Во многих случаях указанные допущения перестают быть справедливыми: имеются бифункцион. мономеры, у к-рых однотипные функц. группы различны по активности или у к-рых реакц. способность второй функц. группы уменьшается или возрастает после того, как прореагировала первая.

Кинетику П. описывают обычно до степени завершенности р-ции 0,90–0,95, т. е. когда высокомол. полимер в реакц. системе практически еще отсутствует. Кинетич. исследование р-ций П., в к-рых допущения Флори не выполняются, а также заключит. стадий П. (собственно р-ций полимерообразования), когда существ. роль начинают играть диффузионные факторы, требует применения более сложных кинетич. ур-ний и систем ур-ний, решение к-рых связано с использованием вычислит. техники.

Кинетическая и др. характеристики равновесной и неравновесной П. сильно различаются. Равновесная П. характеризуется малыми скоростями [константа скорости 10^{-3} – 10^{-5} л/(моль·с)], сравнительно большими значениями энергии активации (80–160 кДж/моль), она м. б. как экзо-, так и эндотермической. Неравновесная П. обычно протекает с высокой скоростью [константа скорости до 10^5 л/(моль·с)], как правило, она сильно экзотермична и характеризуется низкими значениями энергии активации (8–40 кДж/моль).

Максимально возможная мол. масса полимера, получаемого равновесной П., определяется термодинамич. факторами и м. б. определена по ур-нию: $\bar{n} = \sqrt{K_p/[Z]}$, где $[Z]$ – концентрация низкомол. продукта П. в реакц. системе.

Из этого соотношения следует, что для получения высокомол. полимеров П. следует проводить в условиях, максимально благоприятствующих удалению или связыванию низкомол. продукта, напр. в вакууме, в токе инертного газа, при высоких т-рах. В неравновесной П. мол. масса полимера не определяется термодинамич. факторами; большое значение для получения высокомол. полимеров в этом процессе имеет уменьшение вклада побочных р-ций.

Процессы П. можно проводить как в одну, так и в неск. стадий (см. *Полициклизация*), каждая из к-рых м. б. равновесной или неравновесной, и в широком диапазоне т-р. В этой связи важно знать не только константу равновесия всего процесса или отдельных его стадий, но и зависимость ее от т-ры.

Кинетика П. в гетерог. системах, когда появляется граница раздела, должна учитывать распределение между фазами реагентов, их поверхностную активность, разл. процессы массопереноса и др. факторы. Т. обр., кинетика П. (межфазная П.) может определяться не только хим. взаимодействием функц. групп, но и диффузионными факторами.

Для ускорения П. используют разл. приемы: активацию функц. групп (напр., замена карбоксильных групп на хлорангидридные или сложноэфирные группы, содержащие остатки сильно кислых фенолов, напр. нитрофенола); применение активных р-рителей (напр., ДМФА, ДМСО, N, N-диметилацетамида, N-метилпирролидона); введение активирующих агентов (напр., пиридина и трифенилфосфита при П. дикарбоновых к-т и диаминов); катализ.

Катализаторами служат карбоновые к-ты, их соли, алкоголяты, третичные амины, сложные эфиры, фосфорные к-ты и многие др. соед. или их смеси, ускоряющие отдельные стадии П., напр. синтез полиэтилентерефталата в присут. ацетатов металлов и Sb_2O_3.

Неск-рые соед., напр. краун-эфиры, четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, применяемые для катализа П., протекающей в гетерог. условиях, являются катализаторами межфазного переноса, облегчая перенос реагентов из одной фазы в другую, напр. из водной в органическую. Процессы П. могут быть также автокаталитическими, напр. синтез полиамидокислот из диангидридов тетракарбоновых к-т и диаминов, катализируемый полиамидокислотой, и самокатализируемыми, напр. синтез сложных полиэфиров из дикарбоновых к-т и диолов, катализируемый дикарбоновыми к-тами. Катализаторы применяют как в истинно каталитич. кол-вах (молярные проценты), так и в значительно больших (напр., стехиометрических) в тех случаях, когда катализатор выполняет также роль акцептора низкомол. продукта П., напр. П. бисфенолов и дихлорангидридов дикарбоновых к-т в присут. третичных аминов (акцепторно-каталитическая П.).

ММР полимера, получаемого линейной П., часто описывается ур-нием:

$$P_n = x^{n-1}(1-x),$$

где P_n – молярная или численная доля n-меров. Это распределение обычно наз. наиб. вероятным или распределением Флори. См. также *Молекулярно-массовое распределение*.

Необходимым условием образования высокомол. полимера при линейной П. является стехиометрич. соотношение реагирующих функц. групп. При отклонении от этого соотношения обычно образуются более низкомол. полимеры. Степень полимеризации полимера, синтезируемого при избытке (или недостатке) одного из мономеров, м. б. определена по ур-нию:

$$\bar{n} = \frac{1+r}{1+r-2rx},$$

где r – стехиометрич. разбаланс, т. е. соотношение кол-в функц. групп обоих мономеров. При $x \simeq 1$ указанное ур-ние принимает вид:

$$\bar{n} = \frac{1+r}{1-r}.$$

П. при заданном избытке одного из мономеров – способ регулирования мол. массы полимеров и получения реакционноспособных полимеров или олигомеров (блоков) с определенным типом функц. групп; их затем используют в синтезе высокомол. полимеров. Так поступают, напр., при синтезе полиуретанов; вначале из дикарбоновых к-т и избытка гликолей получают сложные полиэфиры с концевыми

группами ОН, а затем проводят их взаимод. с диизоцианатами.

Способы проведения поликонденсации

Выбор способа проведения П. определяется физ.-хим. св-вами исходных в-в и образующихся полимеров, технол. требованиями, задачами, к-рые ставятся при осуществлении процесса, и т. д. По т-ре способы проведения П. делят на высокотемпературные и низкотемпературные (см. табл.), по агрегатному состоянию реакц. системы или фазовому состоянию – па П. в массе (расплаве), твердой фазе, р-ре, эмульсии (суспензии), двухфазной системе (межфазная П.). П. в расплаве и твердой фазе происходит при высоких т-рах, П. в эмульсии и межфазная П. – при низких т-рах, П. в р-ре – при высоких и низких т-рах. Низкотемпературная П. является преим. неравновесной, высокотемпературная – преим. равновесной. См. также *Межфазная поликонденсация, Поликонденсация в расплаве, Поликонденсация в растворе.*

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Характеристика	Низкотемпературная П.	Высокотемпературная П.
	Мономеры	
Чистота	От средней до высокой	Высокая
Стехиометрич. соотношение	Часто допустимы определенные отклонения	Обязательно
Термич. стойкость	Необязательна	Необходима
Хим. строение	Разнообразное; ограничено требованием реакц. способности	Ограничено термостойкостью; пониж. требования к реакц. способности
	Условия поликонденсации	
Продолжительность	Неск. мин	1–24 ч
Т-ра, °С	0–50	Не ниже 200
Давление	Атмосферное	Высокое и низкое
Оборудование	Простое и открытое	Иногда весьма сложное (часто автоклавное)
	Продукты реакции	
Полимер		
выход	От низкого до высокого	Высокий
мол. масса	$(50–100)\cdot10^3$ и выше	$(20–30)\cdot10^3$, иногда выше
хим. строение	Разнообразное	Ограничено термостойкостью
Побочный продукт	Соль	Вода или летучие орг. соединения

Заключение

Процессы П. играют большую роль в природе и технике. П. лежит в основе образования белков, целлюлозы, крахмала, нуклеиновых к-т и др. Первое пром. произ-во синтетич. полимера – феноло-формальд. смолы (Л. Бакеланд, 1909), основано на р-циях П. Большой вклад в развитие процессов П. внесли отечеств. ученые: В. В. Коршак, Г. С. Петров, К. А. Андрианов, амер. ученые У. Карозерс, П. Флори, П. Морган.

П. широко используют для получения крупнотоннажных полимеров (сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, феноло- и мочевино-формальд. смол), нек-рых типов кремнийорг. полимеров, полимеров со спец. св-вами (гл. обр. тепло- и термостойких – полиимидов, полиарилатов, полисульфонов, ароматич. простых полиэфиров и полиамидов и др.), к-рые находят применение в авиац. и космич. технике, микроэлектронике, автомобилестроении и др. отраслях пром-сти.

Лит.: Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Коршак В. В., Виноградова С. В., Равновесная поликонденсация, М., 1968; Коршак В. В., Виноградова С. В., Неравновесная поликонденсация, М., 1972; Оудиан Дж., Основы химии полимеров, пер. с англ., М., 1974; Мономеры для поликонденсации, под ред. Дж. Стилла и Т. У. Кемпбелла, пер. с англ., М., 1976; Коршак В. В., Разнозвенность полимеров, М., 1977; Соколов Л. Б., Основы синтеза полимеров методом поликонденсации, М., 1979.

Я. С. Выгодский.

ПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ В РАСПЛА́ВЕ, способ проведения поликонденсации (как правило, равновесной) в отсутствие р-рителя или разбавителя; образующийся полимер находится в расплавл. состоянии. Исходные в-ва (и иногда катализатор) нагревают при т-ре, на 10–20 °С превышающей т-ру плавления (размягчения) образующегося полимера (обычно при 200–400 °С). Во избежание окисления мономеров и термоокислит. деструкции полимера процесс вначале проводят в атмосфере инертного газа (часто осушенного), а оканчивают в вакууме для более полного удаления низкомол. продуктов р-ции и смещения равновесия в сторону образования высокомол. полимера.

Преимущества способа: возможность применения малореакционноспособных мономеров, сравнительная простота технол. схемы, высокие выход и степень чистоты образующегося полимера, возможность формования из полученного расплава полимера волокон и пленок. Недостатки: необходимость использования термически устойчивых мономеров и проведения процесса при высоких т-рах, длительность процесса, использование катализаторов.

Из-за высокой вязкости расплавов большинства полимеров скорость на заключит. стадиях процесса определяется не столько активностью реагирующих групп, сколько диффузионными факторами (подвижностью макромолекул).

П. в р. – практически единств. пром. способ синтеза алифатич. полиамидов и сложных полиэфиров (напр., полиамида-6,6 и полиэтилентерефталата). Ее осуществляют по периодич. и непрерывной схеме. В первом случае процесс проводят в автоклаве, выдавливая из него готовый полимер азотом через обогреваемый вентиль. Непрерывный процесс проводят в U- и L-образных, а также трубчатом реакторах, снабженных на выходе полимера шнековой мешалкой, обеспечивающей эффективное перемешивание расплава и его выдавливание через фильеру в виде моноволокна, жгута или пленки. Трубчатый аппарат не нуждается в мешалке, т. к. процесс в нем проходит в тонком слое.

В лаб. практике методом П. в р. синтезируют полиамиды, сложные полиэфиры, полигетероарилены, блочные и статистич. сополимеры.

Лит.: Соренсон У., Кемпбелл Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963. См. также лит. при ст. *Поликонденсация.*

Я. С. Выгодский.

ПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ В РАСТВО́РЕ, способ проведения поликонденсации, при к-ром мономеры и образующийся полимер находятся в р-ре в одной фазе. Возможны разл. варианты метода, когда мономер и (или) полимер частично р-римы в реакц. среде. Для получения полимеров высокой мол. массы мономеры и полимер должны, как правило, полностью растворяться в реакц. среде, что достигается использованием смеси двух и более р-рителей или повышением т-ры р-ции. Обычно процесс проводят при 25–250 °С. Получаемый полимер может образовывать термодинамич. неустойчивые (метастабильные) р-ры или лиотропные жидкокристаллич. системы. После выпадения полимера из такого р-ра заново растворить его в данном р-рителе не удается. В выпавшем в осадок кристаллич. полимере, не набухающем в реакц. р-ре, рост макромолекул прекращается; в аморфном полимере, способном к набуханию, продолжается. Выпадение из реакц. р-ра полимера может приводить к его кристаллизации.

Преимущества П. в р.: возможность проведения процесса при сравнительно невысоких т-рах; способность р-рителя выполнять ф-ции катализатора; хорошая теплопередача; возможность непосредственного использования полученных р-ров полимеров для изготовления пленок и волокон.

Отличит. особенность П. в р. – влияние природы р-рителя на мол. массу и структуру образующегося полимера. Известны примеры П. в р., когда р-ритель (пиридин, третичные амины, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон и др.) связывает к-ту, образующуюся в р-ции, напр. при полиэтерификации или полиамидировании (т. наз. акцепторно-каталитич. поликонденсация). Р-ритель и содержащиеся в нем примеси, напр. H_2O, могут вызывать протекание побочных р-ций, приводящих к блокированию функц. групп. Особое место среди них занимает циклизация,

интенсивность к-рой возрастает с уменьшением концентрации реакц. р-ра.

В лаб. практике методом П. в р. синтезируют разл. карбо- и гетероцепные полимеры, в т. ч. элементоорганические (полиацетилены, полиамиды, сложные и простые полиэфиры, полисульфоны, полигетероарилены, полисилоксаны и др.).

Технология и аппаратурное оформление П. в р. зависят от типа поликонденсации. При равновесной (обратимой) П. в р. процесс проводят при 100–250 °С и применяют р-рители, хорошо растворяют образующиеся полимеры, а низкомол. продукты р-ции – плохо. Т-ра кипения таких р-рителей должна быть выше, чем у низкомол. продуктов р-ции. Иногда используют р-рители, образующие с низкомол. продуктом р-ции азеотропную смесь, т-ра кипения к-рой ниже, чем у р-рителя (азеотропная поликонденсация). В пром-сти этот процесс применяют редко. Первая стадия произ-ва ряда сложных полиэфиров, напр. полиэтилентерефталата, представляет собой разновидность равновесной П. в р., когда р-рителем служит один из мономеров (в данном примере – этиленгликоль), взятый в избытке.

Неравновесную (необратимую) П. в р. подразделяют на низко- и высокотемпературную – т-ры процесса соотв. ниже 100 °С и выше 100 °С (чаще до 200 °С). Разновидность низкотемпературной П. в р. – эмульсионная поликонденсация, когда образование полимера происходит в орг. фазе водно-орг. гетерог. системы. Выделяющийся HHal нейтрализуют в водной фазе карбонатами или гидроксидами щелочных металлов. В пром-сти неравновесную П. в р. используют в произ-ве полиамидов, поликарбонатов, полиарилатов, полигетероариленов и др. и осуществляют по периодич. схеме.

Лит.: Термостойкие ароматические полиамиды, М., 1975; Васнев В. А., Виноградова С. В., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 1, с. 30–50; Korshak V. V., Vasnev V. A., Experimental methods of solution polycondensation, в кн.: Comprehensive polymer science, Pergamon Press, v. 5, 1989, p. 143–165. См. ст. *Поликонденсация.*

В. А. Васнев.

ПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ В ТВЁРДОЙ ФА́ЗЕ (твердофазная поликонденсация), способ проведения поликонденсации, когда мономеры или олигомеры находятся в кристаллич. или стеклообразном состоянии и образуется твердый полимер. Возможна разновидность твердофазной поликонденсации (Т. п.), когда в ходе ее исходные в-ва плавятся или размягчаются. По мн. признакам (условия проведения, закономерности процесса) Т. п. похожа на *поликонденсацию в* Подробно изучена Т. п. алифатич. ω-аминокислот, к-рой характерно наличие автокатализа вследствие увеличения в ходе р-ции пов-сти раздела мономер – полимер, на к-рой молекулы мономера более подвижны, чем в кристалле.

Метод используют для получения полигетероариленов из высокореакционноспособных мономеров. Проводя процесс под давлением в прессформе, совмещают синтез полимера и формирование изделия. Таким способом, в частности, получают монолитные изделия из полиимидов, поли(ароилен-*бис*-бензимидазолов).

Важная разновидность Т. п. – вторая стадия процесса образования мн. полигетероариленов, осуществляемая в пленках или волокнах, сформованных из предварительно полученных промежут. высокомол. полимеров (форполимеров). Это – термич. процесс внутримол. *полициклизации,* проводимой в токе инертного газа или вакууме при т-рах, лежащих обычно ниже т-ры стеклования промежут. полимера (напр., полиамидокислоты) или выше ее, но ниже т-ры стеклования или т-ры размягчения конечного полигетероарилена. В отдельных случаях (напр., при превращ. полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы) наблюдается кинетич. торможение процесса из-за повышения т-ры стеклования в ходе циклизации; тогда прибегают к ступенчатому повышению т-ры. Иногда полициклизация сопровождается Т. п. по концевым функц. группам макромолекул, приводя к повышению мол. массы полимера.

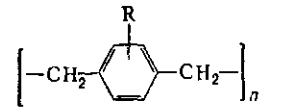
Лит.: Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Носов М. П., Полиамидные волокна, М., 1976. См. также *лит. при ст. Поликонденсация.*

Я. С. Выгодский.

ПОЛИКООРДИНА́ЦИЯ, см. *Координационные полимеры.*

ПОЛИКРИСТА́ЛЛЫ, см. *Кристаллы.*

ПОЛИ-*п*-КСИЛИЛЕ́НЫ, линейные полимеры общей ф-лы



Пром. значение имеют: поли-*п*-ксилилен (парилен N), поли(монохлор-*п*-ксилилен) (парилен C), поли(дихлор-*п*-ксилилен) (парилен D), для к-рых R = H, Cl и Cl_2 соотв. (см. табл.). Поли-*п*-ксилилен раств. выше 200 °С в хлорир. дифениле, бензилбензоате; не разлагается до 350 °С; на воздухе при т-рах выше 170 °С окисляется до ароматич. к-т. Поли(монохлор-*п*-ксилилен) раств. в α-хлорнафталине при 150 °С, поли(дихлор-*п*-ксилилен) – в α-метилнафталине при 160 °С.

СВОЙСТВА ПОЛИ-*п*-КСИЛИЛЕНОВ

Полимер	*T*. пл., °С	*T*. стекл., °С	$\sigma_{разр}$, МПа
Поли-*п*-ксилилен	400	60–70	63
Поли(монохлор-*п*-ксилилен)*	280–300	80–100	90
Поли(дихлор-*п*-ксилилен)	310–330	110	42

* Работоспособен на воздухе при 115 °С, в вакууме при 265 °С в течение 1000 ч.

П. имеют высокую стабильность размеров при относит. влажности воздуха 35–95%.

Поли-*п*-ксилилен получают пиролизом *п*-ксилола при 950 °С; образующийся при этом очень активный *п*-ксилилен самопроизвольно полимеризуется при 600 °С во время осаждения из газовой фазы на холодных пов-стях твердой подложки. Регулирование т-ры подложки, а также т-ры и скорости подачи мономера дает возможность влиять на св-ва получаемого полимера.

При получении поли(монохлор-*п*-ксилилена) и поли(дихлор-*п*-ксилилена) исходными соед. служат гл. обр. хлорзамещенные *п*-циклофаны, пиролиз к-рых осуществляют при 600 °С. Благодаря высокой селективности процесса и возможности применения *п*-циклофанов с разл. заместителями в бензольном кольце можно регулировать св-ва (адгезию к подложке, влаго- и газопроницаемость) покрытий и пленок. Кроме того, так можно получать фторир. поли-*п*-ксилилены, обладающие высокой термоокислит. стабильностью до 530 °С, а также полимеры, содержащие вместо бензольного кольца разл. гетероциклы (с атомами N, O или S).

Применяют П. для получения очень тонких (1–5 мкм) покрытий на изделиях разной формы с разл. неровностями, в т. ч. в электронике и радиотехнике, для произ-ва электроизоляц. и защитных пленок и покрытий, как основу клеев и герметиков.

Лит. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974, с. 871–73.

В. К. Шитиков.

ПОЛИЛАКТИ́Д [полидилактид, поли(3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион)] $[-OCH(CH_3)C(O)-]_n$. В пром-сти производят оптически активный П. – кристаллический непрозрачный бесцв. полимер изотактич. структуры; мол. м. $(100–300)\cdot10^3$; степень кристалличности 30–80% в зависимости от условий получения; т. стекл. ок. 60 °С, т. пл. 190–195 °С; плотн. кристаллич. и аморфной фаз 1,290 и 1,248 г/см^3 соотв.; $\Delta H^0_{пл} \sim 93$ Дж/г; раств. в хлорир. и ароматич. углеводородах, ацетонитриле, диоксане и ТГФ при нагр., не раств. в спиртах и воде; $[\alpha]_D^{20}$ составляет −152 и −198° в метиленхлориде и бензоле соотв. ($c \approx 1{,}0$ г/дл).

Значения $K \cdot 10^4$ и α в ур-нии Марка–Хувинка $[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^\alpha$ при 30 °С равны соотв. 5,45 и 0,73 (в хлороформе), 5,72 и 0,72 (в бензоле); в ур-нии $[\eta]$ – характеристич. вязкость, $\bar{M}_\eta$ – среднесвязкостная мол. масса.

Термоокислит. деструкция П. начинается при 240–250 °С (энергия активации ок. 105 кДж/моль). При γ-облучении он деструктируется по связи C(O)—O и сшивается в результате отрыва протона от группы CH. В воде и водных р-рах щелочей и к-т П. медленно гидролизуется до молочной к-ты. П. нетоксичен; в тканях живого организма подвергается биодеструкции с образованием нетоксичных продуктов.

Рацемический П. – аморфный атактич. бесцв. полимер; мол. м. $(80–500) \cdot 10^3$; т. стекл. ок. 57°С; раств. в большинстве орг. р-рителей, не раств. в спиртах и воде; значения $K \cdot 10^4$ и α (см. выше) равны соотв. 2,21 и 0,77 (в хлороформе) и 2,27 и 0,75 (в бензоле).

В пром-сти П. получают полимеризацией оптически активного лактида в р-ре при 100–150 °С или в массе при 140–200 °С (кат. – гл. обр. соед. Sn). Перерабатывают литьем под давлением; из р-ра и расплава П. формуют нити ($\sigma_{раст}$ ок. 250 МПа, относит. удлинение ок. 25%). Применяют в медицине как рассасывающиеся материалы (подробнее см. *Полигликолид*).

Лит. Van Dijk J. A. P. P., [a. o.], «J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.», 1983, v. 21, № 1, p. 197–208. См. также лит. при ст. *Полигликолид*.

А. К. Хомяков

ПОЛИМЕРАНАЛОГИ́ЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕ́НИЯ, хим. р-ции функц. групп макромолекул или отдельных атомов осн. цепи, в ходе к-рых длина и строение скелета цепи сохраняются, но изменяются состав и строение боковых групп. Реакц. способность функц. групп макромолекул в П. п., в соответствии с допущением Флори, не зависит от длины цепи, с к-рой эта группа связана, и во многих случаях не отличается от реакц. способности соответствующих низкомол. аналогов. Однако во многих П. п. длинноцепочечная природа реагента обусловливает ряд специфич. особенностей. Так, при П. п. в разб. р-рах молекулы р-рителя и низкомол. реагента могут неравномерно распределяться между макромол. клубками и остальной частью р-ра вследствие избират. сорбции и сольватации. Такой клубок можно рассматривать как микрореактор, локальная концентрация реагента в к-ром существенно отличается от средней концентрации в р-ре. В силу такого *концентрац. эффекта* кинетич. закономерности П. п. и такой же р-ции низкомол. аналога будут различны.

Кинетика П. п. с участием полиионов осложняется *электростатич. эффектами*, проявляющимися в уменьшении степени ионизации по сравнению с низкомол. аналогами при одних и тех же значениях pH и в изменении электростатич. притяжения или отталкивания низкомол. иона при изменении степени ионизации.

Изменение при П. п. хим. природы звеньев может сказываться на реакц. способности ближайших к ним функц. групп. Этот *эффект соседних звеньев* может приводить к значит. автоускорению р-ции (гидролиз полиакрилатов, полиметакрилатов, поливинилацетата) или ее автозамедлению (хлорирование полиэтилена, кватернизация поли-4-винилпиридина алкил- и бензилгалогенидами). С *конфигурац. эффектом* связаны различия в кинетике и механизме П. п. полимеров разл. конфигурации. Так, скорость гидролиза изотактических полиметилметакрилата и полиметилакрилата выше, чем синдиотактических. *Конформан эффект* – изменение доступности функц. групп для низкомол. реагента в результате изменения конформации макромолекулы в ходе самой р-ции и возможность влияния на реакц. способность не только ближайших, но и удаленных по цепи групп. Этот эффект особенно ярко проявляется в р-циях биополимеров, имеющих специфич. конформации.

Надмолекулярный эффект обусловлен уменьшением доступности функц. групп в гетерог. системах, причем скорость П. п. в значит. мере определяется морфологией полимера (напр., при хлорировании полиэтилена в твердой фазе скорость р-ции в аморфных участках выше, чем в кристаллических; предварит. ориентация уменьшает скорость окисления полипропилена).

П. п. – способ хим. и структурного *модифицирования полимеров* и получения новых полимерных материалов (напр., простых и сложных эфиров целлюлозы, хлорир. полиолефинов и ПВХ), особенно таких, к-рые трудно или невозможно синтезировать др. путем (напр., поливиниловый спирт). Хлорирование полиэтилена приводит к нарушению регулярности цепи, к потере способности кристаллизоваться, а при содержании хлора 30–40% его можно использовать как каучук. Фосфохлорирование полиэтилена придает ему огнестойкость, сульфохлорирование повышает его устойчивость к растрескиванию. П. п. играют важную роль в процессах стабилизации полимеров; напр., экранированием концевых групп макромолекул замедляют деструкцию полимеров.

Лит. Химические реакции полимеров, пер. с англ., под ред. Е. Феттеса, т. 1–2, М., 1967, Моравец Г., Макромолекулы в растворе, пер. с англ., М., 1967, Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В., Макромолекулярные реакции, М., 1977.

О. В. Ноа

ПОЛИМЕРБЕТО́Н (пластобетон), бесцементный бетон на основе полимерного связующего (вяжущего). В качестве связующего используют преим. термореактивные смолы, напр. фурановые, ненасыщенные полиэфирные, карбамидные, эпоксидные, кумарон-инденовые с соответствующими отвердителями, реже термопластичные. Заполнители (грубодисперсные наполнители) в П. – щебень размером до 50 мм и песок с размером зерен до 5 мм. В целях снижения расхода связующего и стоимости изделий, а также для регулирования их св-в в П. вводят мелкодисперсный наполнитель с размером частиц менее 0,15 мм (баритовая, кварцевая, андезитовая мука и др.). В состав П. могут входить также пластификаторы, р-рители и разбавители, порообразователи, ПАВ, антипирены, красители и т. п.

Примерный состав П. (% по массе): щебень гранитный 51, песок кварцевый 26, кварцевая мука 11, фурфурол-ацетоновый мономер – ФАМ (продукт конденсации в щелочной среде эквимолярных кол-в фурфурола и ацетона, состоящий гл. обр. из монофурфурилидинацетона и его димера) 10, бензолсульфокислота 2.

Различают сверхтяжелый (3,5–4 т/м^3), тяжелый (2,2–2,4 т/м^3), легкий (1,6–1,8 т/м^3) и сверхлегкий (0,4–0,5 т/м^3) П. В наименовании П. указывают сокращенное назв. связующего и вид мелкодисперсного наполнителя, а для армированного П. (*армополимербетона*) – и вид арматуры, напр. полимербетон ФАМ на кварце, сталеполимербетон ФАМ на андезите (арматура – сталь).

При изготовлении П. компоненты тщательно перемешивают в бетоносмесителях. Заполнители рекомендуется предварительно отмыть от орг. и минер. загрязнений, высушить до влажности не более 0,5–1,0% по массе и разделить на фракции по размерам. Компоненты загружают в след. порядке: щебень, песок, наполнитель (перемешивание 1–2 мин), смола (перемешивание 3 мин), отвердитель (перемешивание 3 мин). Более высокая степень однородности смеси, сокращение расхода связующего и общей продолжительности перемешивания достигаются, когда отдельно в скоростном смесителе готовят смесь связующего с наполнителем (т. наз. мастику), к-рую затем перемешивают в бетоносмесителе с предварительно подготовл. смесью заполнителей.

Приготовленный П. подается непосредственно в опалубку или форму, на внутр. пов-сти к-рых предварительно наносят разделит. слой (напр., техн. вазелин, машинное масло, парафин). Для уплотнения П. применяют виброплощадки или навесные вибраторы. Лучшие результаты достигаются при применении виброплощадок, характеризующихся повышенными (до 2–3 мм) амплитудами колебаний, или виброплощадок резонансного типа с вертикально и горизонтально направл. колебаниями с частотой 3000 колебаний в 1 мин

и амплитудой до 1 мм. Уплотнение рекомендуется производить после укладки каждого замеса. Вибрирование прекращают (обычно спустя 2–3 мин) при выделении на пов-сти П. жидкой фазы.

Твердение П. может происходить в естеств. условиях при комнатной т-ре и влажности воздуха 60–70% в течение 20–60 сут и более. При этом опалубку удаляют через 2–24 ч. В целях ускорения отверждения П. подвергают сухому прогреву до 60–90 °С со скоростью подъема и снижения т-ры ~0,5 °С/мин. Для этого используют камеры с паровыми регистрами или электронагревателями, а также печи аэродинамич. прогрева.

Св-ва П. определяются типом связующего, видом и фракционным составом заполнителей и наполнителя, соотношением, качеством перемешивания и уплотнения всех компонентов, а также степенью отверждения связующего. Для тяжелых П. на фурфурол-ацетоновом, фурановo-эпоксидном и полиэфирном связующих характерны след. усредненные показатели: $\sigma_{сж}$ 70–110 МПа, $\sigma_{раст}$ 5–11 МПа; ударная вязкость 0,15–0,45 Дж/см^2; водопоглощение за 24 ч 0,01–0,3%; теплостойкость по Мартенсу 80–140 °С; коэф. теплопроводности 0,62–0,85 Вт/(м·К); морозостойкость не ниже 300–500 циклов; ρ_s 3,7·10 Ом, ρ_v 3,8·10^2 МОм·см.

П. применяют как конструкционный хим. и износостойкий, электроизолирующий материал, напр. для произ-ва электролизных ванн, плит для полов производств. помещений, труб для водостока.

В отличие от П. в состав полимерцемента входят след. осн. компоненты: неорг. вяжущий материал (напр., цемент, гипс, известь) и полимерная добавка (водорастворимые эпоксидные, полиэфирные, фурановые и карбамидные смолы, водные дисперсии поливинилацетата, латексы или др.) в соотношении 1:(0,005–0,2), наполнитель (напр., мел, молотый песок, тальк). Применяют полимерцемент гл. обр. для отделочных работ.

Лит.: Соломатов В. И., Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий, М., 1984; Патуроев В. В., Полимербетоны, М., 1987.

П. Р. Белыш.

ПОЛИМЕРГОМО́ЛОГИ, см. *Высокомолекулярные соединения.*

ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ (от греч. polymerēs – состоящий из многих частей), процесс получения *высокомолекулярных соединений*, при к-ром молекула полимера (*макромолекула*) образуется путем последоват. присоединения молекул низкомол. в-ва (*мономера*) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. По числу участвующих в р-ции мономеров П. разделяют на гомополимеризацию (один мономер) и *сополимеризацию* (два и более), в зависимости от природы активного центра – на радикальную полимеризацию, в к-рой активным центром является своб. радикал (*макрорадикал*), и ионную П., где активные центры – ионы, ионные пары или поляризов. молекулы (см. *Анионная полимеризация, Катионная полимеризация, Координационно-ионная полимеризация*). Важный вид П. – *стереоспецифическая полимеризация*, при к-рой образуются полимеры с упорядоченной пространств. структурой (*стереорегулярные полимеры*).

В П. вступают в-ва, содержащие кратные связи C=C, C=O, C=N и т. д., либо способные раскрываться циклич. группировки (оксиды олефинов, циклич. простые и сложные эфиры, циклосилоксаны, лактамы и др.). П. большинства мономеров идет с выделением тепла ($\Delta H^0 < 0$) и уменьшением энтропии гл. обр. за счет потери поступат. степеней свободы молекулами мономера ($\Delta S^0 < 0$). П. таких в-в термодинамически возможна (т. е. реализуется условие убыли своб. энергии $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$; см. *Химическая термодинамика*) лишь ниже нек-рой предельной т-ры $T_{пр} = \Delta H^0_{полим}/\Delta S^0_{полим}$; выше $T_{пр}$ термодинамически более выгодна деполимеризация полимера (см. *Деструкция полимеров*). Для большинства винильных и диеновых сосд. $T_{пр}$ достаточно высока: напр., для стирола она равна 330 °С (исключение – α-метилстирол, $T_{пр}$ = 61 °С); для мономеров др. типов низкая $T_{пр}$ м. б. общим правилом; напр., для ТГФ $T_{пр}$ = 85 °С, для ацетальдегида $T_{пр}$ = −26 °С.

П. – особый тип *цепных реакций*; в ней развитие кинетич. цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы. Процесс включает неск. осн. стадий, т. наз. элементарных актов: инициирование – превращ. небольшой доли молекул мономера в активные центры под действием специально вводимых в-в (*инициаторы радикальные* и *катализаторы полимеризации*), излучения высоких энергий (*радиационная полимеризация*), света (*фотополимеризация*) или электрич. тока; рост цепи – последоват. присоединение молекул мономера (М) к активному центру (M^*):

$$M^* + M \rightarrow M_2^*;\ M_2^* + M \rightarrow M_3^*;\ \ldots\ M_n^* + M \xrightarrow{k_p} M_{n+1}^*;$$

обрыв цепи – гибель активного центра при его р-ции с др. активным центром, к.-л. др. в-вом или из-за изомеризации в неактивные продукты; передача цепи – переход активного центра на к.-л. др. частицу (мономер, р-ритель, полимер и т. п.), начинающую рост новой макромолекулы (в присут. больших кол-в активного агента передачи цепи образуются только в-ва невысокой мол. массы; такой процесс наз. *теломеризацией*). Первые две стадии присутствуют во всех процессах П.; обрыв и (или) передача цепи в ряде случаев могут отсутствовать.

Вид кинетич. ур-ний П. зависит от механизма конкретных процессов. При их выводе принимают, что активность растущих макромолекул не зависит от их длины и что общая скорость равна скорости р-ции роста цепи (р-ция обычно бимолекулярна): $V = \frac{d[M]}{dt} \approx k_p[M][M^*]$, где [M] и [$M^*$] – соотв. концентрации мономера и активных центров, k_p – константа скорости роста цепи (возможны и др. случаи, как, напр., в координационно-ионной полимеризации). Для нахождения [M^*] часто (если время жизни активных частиц мало по сравнению с общим временем процесса) используют т. наз. принцип стационарности, т. е. полагают, что скорости инициирования и обрыва цепи равны (подробнее см. *Радикальная полимеризация, Кинетика химическая*).

В р-ции роста, обрыва и передачи цепи может с определенной вероятностью вступить растущая цепь любой длины, поэтому степень П. (число мономерных звеньев в макромолекуле) и *молекулярная масса полимеров* являются статистич. величинами; их средние значения и характер *молекулярно-массового распределения* определяются механизмом П. и могут быть вычислены, если известна кинетич. схема процесса.

П. может быть осуществлена разл. способами, различающимися по агрегатному состоянию системы. Наиб. распространены *блочная полимеризация* мономера, *полимеризация в растворе*, П. в водных дисперсиях (эмульсионная или суспензионная полимеризация), П. газообразного мономера под действием ионизирующего излучения или на пов-сти твердых катализаторов (*газофазная полимеризация*), а также *твердофазная полимеризация* (П. твердого мономера под действием ионизир. излучения или света). Известна *полимеризация на наполнителях*.

Методами П. получают ок. $^3/_4$ общего мирового выпуска синтетич. полимеров, в т. ч. такие наиб. крупнотоннажные, как *полиолефины, полистирол, поливинилхлорид*, а также осн. массу СК (см. *Каучуки синтетические*).

На П. (сначала как на побочную р-цию) было указано еще в сер. 19 в., практически одновременно с выделением первых способных к ней в-в (винилхлорида, стирола, изопрена), однако ее хим. сущность и тесная связь с цепными р-циями были поняты лишь в 20–30-е гг. 20 в. благодаря работам С. В. Лебедева, Г. Штаудингера, С. С. Медведева, Г. Марка, К. Циглера и др.

Лит.: Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.–Л., 1965; Энциклопедия полимеров, т. 1–3, М., 1972–77; Бер-

дин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Кинетический метод в синтезе полимеров, М., 1973; Оудиан Дж., Основы химии полимеров, пер. с англ., М., 1974, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1–15, N.Y., 1964–72; Suppl. 1–2, N.Y., 1976–77. *А. А. Арест-Якубович.*

ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ В МА́ССЕ, то же, что *блочная полимеризация.*

ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ В РАСТВО́РЕ, способ проведения полимеризации, при к-ром исходный мономер находится в жидкой фазе в растворенном состоянии. Рсакц. система м. б. гомогенной или гетерогенной в зависимости от р-римости катализатора и образующегося полимера в рсакц. средс. Р-ритель должен быть инертен к мономеру и возбудителю полимеризации; чаще всего это алифатич. или ароматич. углеводороды. Т-ру можно изменять в пределах, в к-рых мономер и р-ритель остаются жидкими. Напр., катионную полимеризацию изобутилена в р-ре осуществляют при −100 °С. Процессы при высоких т-рах часто проводят при избыточном давлении, чтобы воспрепятствовать кипению реакц. смеси. Концентрацию мономера в р-ре изменяют в широких пределах.

Гомогенная П. в р. описывается классич. ур-ниями кинетики полимеризации. При гетерог. процессе возможны диффузионные затруднения, связанные с поступлением мономера к активным центрам.

В пром-сти методом П. в р. осуществляют все процессы ионной и бóльшую часть процессов координационно-ионной полимеризации, напр. синтез стереорегулярных каучуков, полиэтилена низкого давления, полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом, термоэластопластов, полиизобутилена, полиформальдегида. Радикальная полимеризация в р-ре экономически менее выгодна, чем в массе или дисперсных водных средах, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда конечный продукт используют в виде р-ра (лак, клей) или когда др. способами нельзя получить требуемый полимер (напр., полиакрилаты, поливинилацетат, пенополистирол, политетрафторэтилен).

В пром-сти П. в р. проводят в аппаратах, снабженных мешалками, циркуляц. насосами или др. перемешивающими устройствами, реже – в аппаратах трубчатого или колонного типа, непрерывные процессы – обычно в каскадах последовательно соединенных проточных реакторов смешения. Мономеры, кроме газообразных, смешивают с р-рителями в спец. смесителях (и газообразные вводят непосредственно в реактор). Тепловой режим процесса регулируют путем теплообмена через рубашку аппарата, а также предварит. охлаждением р-рителя и мономера. При больших реакц. объемах внутрь аппаратов встраивают дополнит. охлаждающие устройства (змеевики, трубчатки, полые плиты). Эффективный теплоотвод и точное поддержание заданной т-ры процесса можно осуществить за счет испарения части р-рителя из реакц. зоны при его кипении. После конденсации в выносном холодильнике р-ритель возвращают в реактор.

После завершения р-ции р-ритель удаляют испарением под вакуумом или перегонкой с водяным паром. Следы катализатора нейтрализуют. Полимер высушивают под вакуумом или в кипящем слое.

Достоинства П. в р.: можно тонко регулировать концентрации реагентов, т-ру, структуру и состав гомо- и сополимеров, получать высоковязкие полимеры. Недостатки: необходимость выделения и сушки образующегося полимера, значит. капитальные вложения и затраты энергии, обусловленные циркуляцией и регенерацией больших кол-в р-рителя.

При синтезе полиолефинов на координационно-ионных катализаторах с методом П. в р. стал конкурировать газофазный процесс, в к-ром отсутствуют стадии нейтрализации катализатора, отделения и подготовки р-рителя, сушки полимера.

В лаб. практике П. в р. широко используют для изучения кинетич. закономерностей и механизмов.

Лит.: Хувинк Р., Ставерман А. (сост.), Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 1–2, М.–Л., 1965–66; Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С., Кинетика полимеризационных процессов, М., 1978. *С. А. Вольфсон.*

ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ НА НАПОЛНИ́ТЕЛЯХ, способ получения наполненных полимеров путем введения наполнителей (дисперсных, пластинчатых, волокнистых и др.) в рсакц. среду на стадии полимеризации. По сравнению с мех. смесями наполнителя с готовым полимером в этом случае на границе раздела фаз между частицами наполнителя и полимером образуются физ. и (или) хим. связи. В простейшем случае частицы наполнителя предварительно пропитывают жидким мономером или олигомером, после чего проводят полимеризацию. При хорошем перемешивании и отсутствии агломерации частиц наполнителя таким способом удается получить наполненный материал, содержащий равномерно распределенный наполнитель (50–95% по массе), связанный с полимерной матрицей физ. связями.

Прививку полимера к пов-сти наполнителя можно осуществить разл. способами. Эффективность прививки определяют после длит. обработки продукта р-рителем по доле нерастворимого полимера, связанного с наполнителем. Наиб. изучена радикальная прививка. Так, привитые полимеры образуются при измельчении минер. наполнителей в присут. жидких или газообразных мономеров, напр. стирола, метилметакрилата (кол-во привитого полимера обычно 1–2% по массе), а также при радиац. обработке смеси наполнителя (напр., целлюлозы) с мономером (образуется также нек-рое кол-во гомополимера). Прививкой к пов-сти наполнителя в-в (в т. ч. инициаторов), содержащих функц. группы, осуществляют фиксацию на частицах наполнителя активных центров, используемых в дальнейшем для получения наполненных полимеров заданного состава. Подобным способом получены наполненные материалы на основе, напр., полистирола, поливинилхлорида, политетрафторэтилена. В случае прививки к минер. наполнителям полиолефинов используют способность катализатора Циглера – Натты, а также катализатора на основе Cr или Zr взаимодействовать с группами ОН, имеющимися на пов-сти таких наполнителей. Сначала наполнитель подвергают термообработке с целью удаления нежелат. примесей, затем обрабатывают катализатором, после чего проводят жидко- или газофазную полимеризацию олефинов. Полученные в этом процессе наполненные материалы обладают необычным комплексом св-в. Напр., высокомол. полиэтилен, содержащий 50–60% по массе минер. наполнителя, обладает высокими износостойкостью и ударной вязкостью, к-рые невозможно достигнуть при мех. смешении полимера с наполнителем; графито- и сажеиаполненный полипропилен имеет необычно высокую электропроводность. Методом П. на н. можно получить структуры, в к-рых частицы наполнителя окружены равномерными слоями полимеров и сополимеров разл. типа. Особенно перспективен этот метод для получения сверхвысоконаполненных материалов с равномерным распределением наполнителя в матрице полимера.

Полимеризацией соответствующих мономеров на стекловолокнах производят армированные дискретными стеклянными волокнами полиамиды, сверхвысокомол. полиэтилен (компанор).

Лит.: Брык М. Т., Полимеризация на твердых поверхностях неорганических веществ, К., 1981; Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А., «Успехи химии», 1984, т. 71, в. 2, с. 200; Иванчев С. С., Радикальная полимеризация, Л., 1985; Брук М. А., Павлов С. А., Полимеризация на поверхности твердых тел, М., 1990; Berlin A., Principles of polymer composites, B., 1986. *С. А. Вольфсон.*

ПОЛИМЕ́РНЫЕ ГИДРОГЕ́ЛИ, сшитые полимеры на основе гидрофильных макромолекул, способные к равновесному и обратимому набуханию в воде и водных р-рах. Величины степени т. наз. своб. набухания (в деионизованной воде) лежат в интервале от 0,5–1 мл (слабонабухающие П. г.) до неск. литров (сильнонабухающие П. г.) на 1 г сухого в-ва и определяют области использования этих материалов.

Осн. методы получения П. г.: радикальная полимеризация гидрофильных мономеров (напр., акриламида, гидроксил-

алкилметакрилатов, акриловой к-ты и ее солей, N-винилпирролидона) в присут. сшивающих агентов (этиленгликольдиметакрилата, метилен-*бис*-акриламида или др.), сшивание гидрофильных олигомеров (напр., олигоэтиленгликолей) или полимеров (полиакриламида, полиэтиленоксида, поливинилового спирта, поликислот, полиаминов или др.) обычными методами синтеза *сетчатых полимеров*; прививка указанных выше мономеров к прир. полимерам (крахмал, целлюлозу и ее эфиры, декстран, желатин), обеспечивающие образование сетки, хим. р-ции полимеров, напр. гидролиз сшитого и (или) привитого полиакрилонитрила.

Степень набухания П. г. зависит от природы макромолекул, гл. обр. от их сродства к воде, степени сшивания, доли ионогенных групп, а также от внеш. условий (т-ры, давления, pH и ионной силы р-ра). Зависимость степени набухания П. г. от указанных параметров качественно описывается ур-ниями термодинамики набухания сетчатых полимеров. Сильнонабухающие П. г. обычно являются полиэлектролитами: взаимное отталкивание связанных с полимерной сеткой одноименно заряженных групп повышает степень набухания П. г., однако подавление диссоциации ионогенных групп, а также их экранирование при увеличении ионной силы р-ра резко (иногда катастрофически) снижают набухание П. г. Такое явление (коллапс) м. б. обусловлено также сорбцией многозарядных противоионов или введением «плохого» р-рителя.

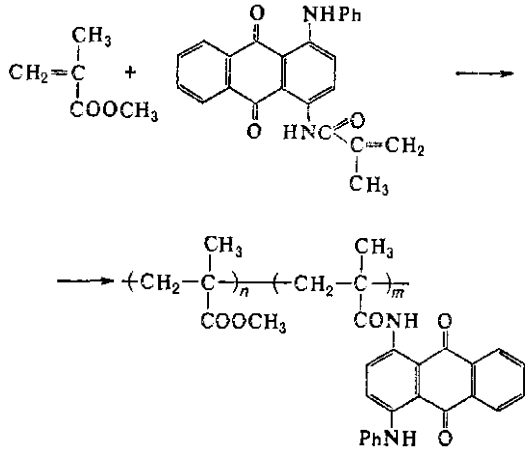
Применяют П. г. в медицине для создания контактных глазных линз (чаще всего П. г. на основе гидроксиэтилметакрилата), терапевтич. транспортных систем и искусств. эмболов (микросфер), в эндопротезировании, ожоговой терапии, в санитарии – как влагопоглощающее ср-во (крови, мочи, пота и т. п.). Сильнонабухающие П. г. используют в с. х-ве для повышения влагоемкости почв и грунтов, снижения водопотребления (П. г. на основе полиакриламида, полиэтиленоксида, привитых полимеров акриловой к-ты на крахмале), а также для создания искусств. растит. сред («солнечных прудов», аккумулирующих солнечную энергию), антизапотевающих покрытий и др.

Лит. Hydrogels for medical and related applications, ed. by J. D. Andrade, N. Y., 1976 (Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., № 31); Masuda F., «Chem. Econ. Eng. Rev.», 1983, v. 15, № 11, p. 19–22; Azzam R. A. I., «Commun. Soil Sci. Plant Anal.», 1983, v. 14, p. 739–60

К. С. Казанский

ПОЛИМЕ́РНЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, полимеры (олигомеры), содержащие фрагменты красителей в осн. или боковой цепи. Применяют для окрашивания полимерных материалов: пластмасс, волокон, покрытий.

Осн. методы получения П. к.: 1) гомополимеризация винил (или акрил) замещенных красителей или их сополимеризация с трад. непредельными мономерами. Напр., сополимеризацией метилметакрилата и метакрилоиламиноантрахинона получают П. к. для окрашивания полистирольных пластиков:



2) поликонденсация красителей, содержащих две или более гидрокси- или аминогрупп, с производными дикарбоновых к-т. Напр., поликонденсация 4,4′-дигидроксиазобензола с фумаровой или азобензолдикарбоновой к-той приводит к полиэфирам, к-рые в виде композиции с полистиролом и полиметилметакрилатам предложено использовать для получения окрашенных в желтые и красные цвета стеклопластиков. Олигомерные эфиры адипиновой к-ты, содержащие в цепи гидрокси- или аминоантрахиноновые фрагменты, предложены для окрашивания полиуретановых покрытий искусств. кож; такие П. к. обладают хорошей светостойкостью.

В качестве хромофорных фрагментов в П. к. могут входить, помимо антрахиноновых и азокрасителей, ксантеновые, фталоцианиновые и др. От строения хромофорного фрагмента зависят термо- и светостойкость П. к., от строения олигомерного фрагмента, а также св-в окрашиваемого материала,– миграц. устойчивость.

Направл. изменением хим. структуры макромолекул можно получать П. к., совместимые как с высокополярными, так и с неполярными полимерными материалами. Так, при конденсации аминоантрахинонов с эпихлоргидрином, дифенилолпропаном и $ClCH_2CH(SO_3Na)CH_2Cl$ образуются водорастворимые полиэфирные смолы, к-рые м. б. использованы для изготовления водоразбавляемых лакокрасочных материалов.

П. к. дают ровные и прозрачные окраски; применение их позволяет отказаться от энергоемкой стадии диспергирования орг. пигментов и перевода их в спец. выпускные формы. Широкого практич. применения П. к. пока не нашли.

Лит. Барашков Н. Н., Структурно-окрашенные полимеры и материалы на их основе, М., 1987; Asquith R. S., Blair H. S., Grangic A., Riordan E., «J. Soc. Dyers and Colourists», 1977, v. 93, № 4, p. 114–25

Н. Н. Барашков

Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 3: Меди – Полимерные / Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др.–М.: Большая Российская энцикл., 1992.–639 с.: ил.
ISBN 5–85270–039–8 (т. 3)
ISBN 5–85270–008–8

Х 46

Энциклопедия знакомит читателя с основными законами и понятиями теоретической химии, классами и группами химических соединений, важнейшими их представителями, химическими реакциями, методами исследования и анализа, технологическими процессами и аппаратами, промышленными материалами.

Энциклопедия рассчитана на широкий круг химиков – научных работников, инженеров, преподавателей вузов, техникумов и средней школы, аспирантов и студентов. Она окажется полезной для читателей и других специальностей – физиков, геологов, биологов и др.

Х $\frac{1801000000-001}{007(01-92)}$ подписное 54(03)

ИБ № 184

Сдано в набор 18.04.1990. Подписано в печать 28.01.1991. Формат 84 x $108^1/_{16}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура таймс. Печать высокая. Объем издания 67,2 усл. печ. листов. Уч.-изд. л. 119,2. Усл. кр.-отт. 68,25. Тираж 50 000 экз. Зак. № 2623. "С" 6.

Научное издательство "Большая Российская энциклопедия". 109817, Москва, Покровский бульвар, 8.

Набор и фотоформы изготовлены на Можайском полиграфкомбинате. 143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.

Московская типография № 2 Министерства печати и информации Российской Федерации. 129301, Проспект Мира, 105.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Значение измеряемой величины a оценивают как $a = \bar{x} \pm \varepsilon_\beta$, где $\bar{x}$ – среднее арифметическое из n результатов измерений ($x_1, x_2, \ldots, x_i, \ldots, x_n$), осуществленных по одной методике; ε_β – доверительный интервал.

Доверительный интервал с доверительной вероятностью β рассчитывается по ф-ле:

$$\varepsilon_\beta = \frac{t(p, f) \cdot s}{\sqrt{n}},$$

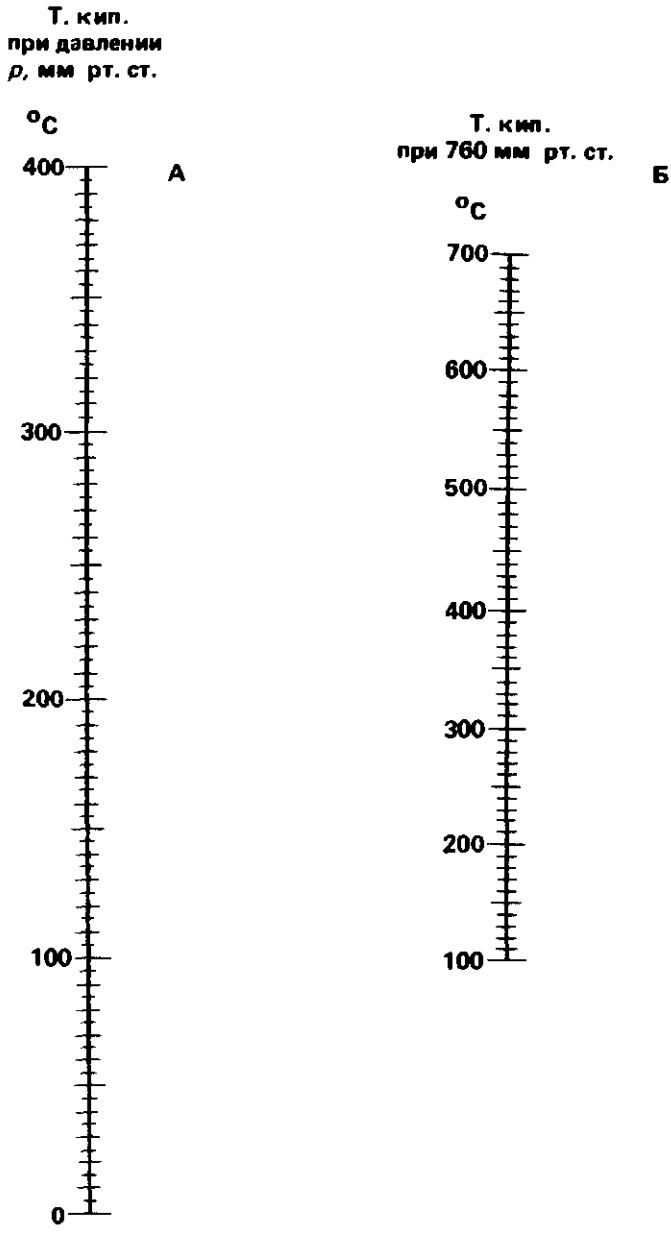
где $t(p, f)$ – t-критерий Стьюдента, величина к-рого зависит от степени свободы f (она равна $n - 1$) и уровня значимости p ($p = 1 - \beta$; см. табл.); s – стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}.$$

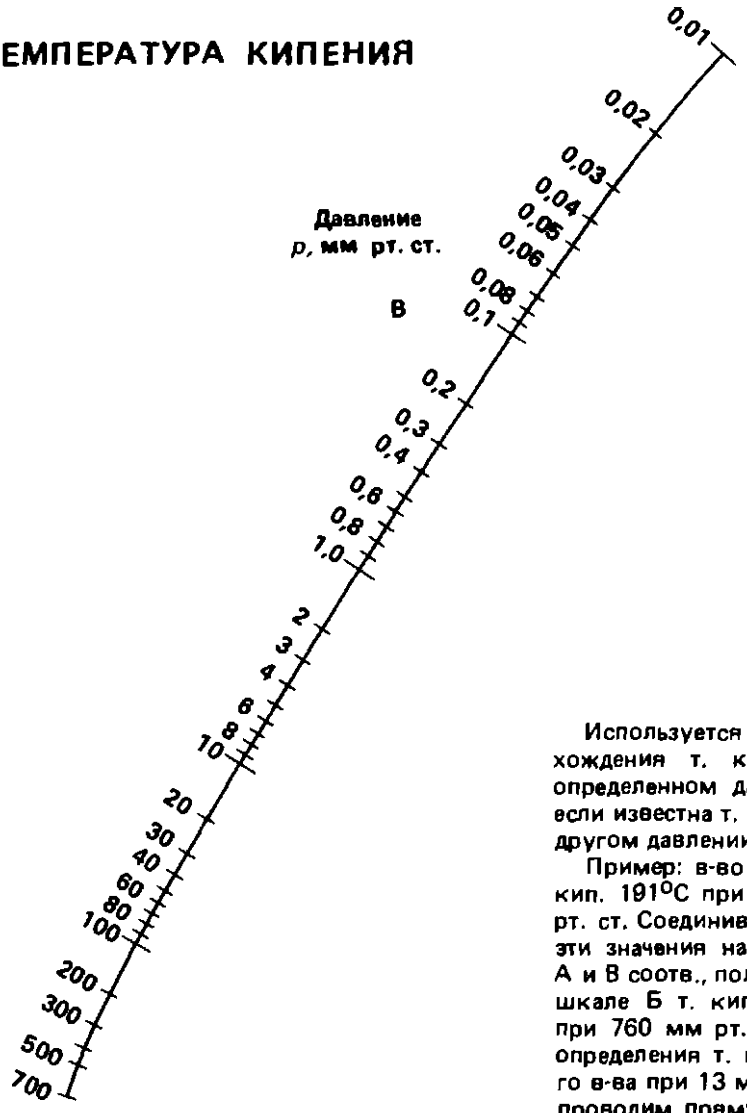
t-Критерий Стьюдента

f	$p = 0{,}50$	0,25	0,10	0,05	0,02	0,01
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	0,697	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	0,695	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	0,694	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	0,692	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	0,690	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	0,689	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
21	0,686	1,18	1,72	2,08	2,52	2,83
22	0,686	1,18	1,72	2,07	2,51	2,82
23	0,685	1,18	1,71	2,07	2,50	2,81
24	0,685	1,18	1,71	2,06	2,49	2,80
25	0,684	1,18	1,71	2,06	2,49	2,79
26	0,684	1,18	1,71	2,06	2,48	2,78
27	0,684	1,18	1,71	2,05	2,47	2,77
28	0,683	1,17	1,70	2,05	2,47	2,76
29	0,683	1,17	1,70	2,05	2,46	2,76
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	0,681	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	0,679	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	0,677	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	0,674	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

НОМОГРАММА ДАВЛЕНИЕ –



ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ



Используется для нахождения т. кип. при определенном давлении, если известна т. кип. при другом давлении.

Пример: в-во имеет т. кип. 191°С при 100 мм рт. ст. Соединив прямой эти значения на шкалах А и В соотв., получим на шкале Б т. кип. 265°С при 760 мм рт. ст. Для определения т. кип. этого в-ва при 13 мм рт. ст. проводим прямую через точки 265° С на шкале Б и 13 мм рт. ст. на шкале В и получаем на шкале А значение 140°С.