

**Кнунянц И.Л.**

**Краткая химическая энциклопедия. Том 4**

**Статьи от "Пирометаллургия" до С**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
К53

K53 **Кнуянц И.Л.**  
Краткая химическая энциклопедия. Том 4: Статьи от "Пирометаллургия" до С / Кнуянц И.Л. – М.: Книга по Требованию, 2012. – 590 с.

**ISBN 978-5-458-26131-9**

Краткая Химическая Энциклопедия представляет собой научно-справочное издание по всем отраслям химии. В Энциклопедии отражены все разделы современной химической науки и техники: физическая химия, неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, коллоидная химия, радиохимия (в том числе химия изотопов), радиационная химия, геохимия, биохимия, химия природных и синтетических полимеров, химия и технология нефти, коксохимия, химия красителей, химия лекарственных веществ и т. п.

**ISBN 978-5-458-26131-9**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2012  
© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

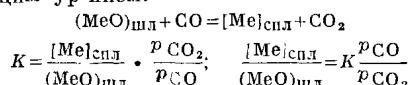
Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



гл. обр. окись углерода, образующаяся по реакции:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ . В результате процесса CO окисляется до  $\text{CO}_2$ , а последняя, реагируя с твердым углеродом, вновь регенерирует CO. Т. обр. система CO— $\text{CO}_2$  служит переносчиком углерода через газовую фазу. До начала плавления твердые окислы восстанавливаются преимущественно окисью углерода: поверхность ковтакта их с твердым восстановителем невелика. В расплавах окислы восстанавливаются и твердым углеродом. Избирательность восстановления зависит от сродства металлов к кислороду (рис. 2), активностей в металлической и шлаковой фазах и отношения парциальных давлений CO и  $\text{CO}_2$  в газах. Отношение концентраций какого-либо металла в металлич. и шлаковой фазах можно выразить следующим общим ур-ием:

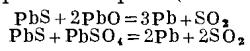


где круглыми скобками обозначены концентрации в шлаке, а квадратными — в сплаве металлов. Величина  $K$  отражает сродство металла к кислороду при данной темп-ре; отношение  $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$  — также функция темп-ры. Изменяя состав шлаков и темп-ру при доменной плавке, достигают разной степени восстановления окислов из шлака и получают разные по составу передельные или литейные чугуны:

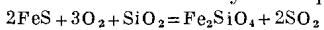
|                      | Si, %     | Mn, %    |
|----------------------|-----------|----------|
| Мартеновский . . .   | 0,3—1,5   | 1,5—3,51 |
| Бессемеровский . . . | 0,9—2,0   | 0,6—1,5  |
| Томасовский . . .    | 0,2—0,6   | 1,8—1,3  |
| Литейный . . .       | 1,25—4,25 | 0,5—1,3  |

В специальных чугунах (ферросплавах) содержание марганца достигает 70—75%, а содержание кремния — 13%.

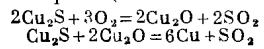
Свинцовую и оловянную восстановительные плавки проводят так, чтобы максимально восстановить свинец или олово, а железо перевести в шлак в виде  $\text{FeO}$ . Восстановительная плавка на воздухе (фьюминг-процесс) основана на восстановлении и испарении свинца, цинка, кадмия или сульфида и окиси олова при продувке жидкого шлака смесью воздуха с угольной пылью. Пары металлов и их соединений уносятся газами, частично при этом окисляясь, а затем улавливаются в виде твердых пылевидных возгонов пылеуловителями. Нек-рые металлы могут быть получены т. н. реакциейной плавкой при взаимодействии между их сульфидами и окислами. Примером служит горновая выплавка свинца из сульфидного концентрата. Через слой концентрата при темп-ре ок. 800° продувают воздух, частично окисляя сульфид свинца до  $\text{PbO}$  и  $\text{PbSO}_4$ . Одновременно протекают реакции:



Тот же процесс возможен при плавке смеси сырого и обожженного концентрата. Получение меди из штейнов в конвертере — окислительная и реакционная плавка. Сначала окисляют и шлакуют кварцем железо:



До тех пор, пока в штейне присутствует сульфид железа, сульфид меди не окисляется, т. к. сродство меди к сере выше, чем у железа, а к кислороду — ниже. Во второй стадии, после практически полного окисления сульфида железа, перевода его в шлак и выпуска шлака протекают реакции:



Плавка, в к-рой металлы восстанавливаются из окислов или иных соединений другими, более активными металлами, наз. металлотермической. Напр.,  $\text{UF}_4$  восстанавливают до металла кальцием или магнием (см. Металлотермия). Получение металлов из солевых расплавов в результате восстановления электролизом при темп-ре выпечки плавления металла представляет электротермическую плавку. Напр., алюминий получают электролизом из раствора его оксида в расплавленном криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , где  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при темп-ре ок. 950° диссоциирует на ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{AlO}_4^{3-}$ . На угольной подионе электролитной ванны, служащей катодом, ионы  $\text{Al}^{3+}$  восстанавливаются до металла и образуют слой жидкого алюминия, а анион  $\text{AlO}_4^{3-}$  разряжается на угольном аноде:  $2\text{AlO}_4^{3-} - 6e = \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\frac{1}{2}\text{O}_2$ . Жидкий алюминий (плотн. 2,3) легко расслаивается с жидким электролитом (плотн. 2,03). Магний восстанавливают электролизом из расплавов, содержащих  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  при темп-ре ок. 700°. Металл вслыхивает в электролите, на аноде выделяется хлор.

Степень извлечения металлов при плавках зависит от величин потерь со шлаками и газами. Химические потери металлов в шлаках обусловлены неполнотой протекания основных реакций плавки, обычно они невелики. Механические потери связаны с неполным расслаиванием продуктов плавки из-за высокой их вязкости, малой разности плотностей и по другим причинам. Все это зависит от состава шлака и правильного его выбора, а также от темп-ры плавки и устройства плавильной печи. Благоприятные для расслаивания высокие темп-ры плавки невыгодны из-за повышенного расхода топлива и быстрого износа огнеупорных материалов. Уменьшение выхода шлака обычно снижает потери металлов и расходы на топливо. При выборе состава шлака руководствуются минимальным расходом флюсов, снижая этим и затраты на материалы, и выход шлака. Пустая порода железных руд содержит преобладающие количества окислов кремния и алюминия. Главные компоненты шлаков черной металлургии:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ , последняя вводится с флюсом — известняком. Шлакование в цветной металлургии требует перевода в шлак железа, поэтому главные компоненты шлаков здесь —  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ ; помимо известняка или известки, флюсами служат также кварциты, реже железные и марганцевые руды.

Свойства шлаков зависят гл. обр. от весового соотношения основных компонентов, суммарное содержание к-рых достигает 80—95%; однако и второстепенные компоненты влияют на свойства шлаков. Шлаки рассчитывают по диаграммам плавкости и вязкости соответствующих шлаковых систем и корректируют по данным заводской практики переработки аналогичного сырья. Учитывают также плотность, а при электроплавках — электропроводность жидких шлаков. Темп-ра плавления шлака должна соответствовать условиям наиболее полного протекания основных реакций плавки и устройству плавильной печи, т. к. во многих случаях она определяется темп-рой плавки. Для рафинирования сравнительно легкоплавких металлов, напр. свинца (т. пл. 327°), олова (т. пл. 232°), цинка (т. пл. 419°), проводится ликвидационная плавка. Она основана на понижении растворимости примесей с охлаждением перегретого жидкого металла; кристаллы, содержащие примеси, всплывают или тонут, их удаляют шумовками в виде продукта, называемого съемами или шлакерами. Напр., на поверхность свинца, загрязненного медью, при темп-ре ок. 330° всплывают кристаллы твердого раствора  $\text{Cu}-\text{Pb}$ , содержание меди в металле

удается понизить до 0,1%. Цинк, содержащий примеси свинца и железа, при темп-ре ок.  $420^{\circ}$  рас-слаивается: в верхнем слое содержание свинца понижается до 1,5%, а в нижнем — повышается до 90%; на границе между слоями собирают твердый продукт, содержащий примесь железа в виде кристаллов  $\text{FeZn}_3$  и  $\text{FeZn}_7$ . Нек-рые примеси удаляются добавками реагентов, дающих трудно растворимые соединения. Напр., для удаления малых количеств меди из олова или свинца в жидкий металл вмешивают элементарную серу, образующую  $\text{Cu}_2\text{S}$ , к-рая всплывает на поверхность ванны и удаляется в виде съемов. Ликвационная зонная плавка применяется для глубокой очистки нек-рых металлов, напр. алюминия, олова, германия и др. с получением продукта, содержащего обычно более 99,999% основного элемента (см. *Зонная плавка*).

Дистилляция — обжиг или плавка, при к-рых металлы или их соединения испаряются, а затем конденсируются из газов в виде жидкости или кристаллов; применяется для извлечения или рафинирования металлов, имеющих сравнительно низкие темп-ры кипения. При темп-рах до  $1000^{\circ}$  кипят  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Zn}$ . Точки кипения в пределах от  $1000^{\circ}$  до  $1500^{\circ}$  имеют:  $\text{Eu}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ra}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Tl}$ . Применение для дистилляции еще более высоких темп-р затруднено выбором материалов для герметичной аппаратуры. С понижением концентрации примесей в расплавленных металлах давление паров понижается, поэтому в конце дистилляции требуются значительно более высокие темп-ры, чем в начале. В связи с этим число металлов, получаемых дистилляцией, невелико, практически этот способ применяется только для извлечения и рафинирования  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Zn}$ . Дистилляцией (возгонкой) в виде окислов получают и рафинируют трехокись мышьяка и молибденовый ангидрид. Высокие давления паров  $\text{As}_2\text{O}_6$  и  $\text{MoO}_3$  используются для отделения этих веществ от нелетучих примесей. Дистилляция в вакууме позволяет понизить точки кипения, она применяется, напр., для извлечения магния силикотермич. способом. Магний восстанавливают из окиси кремния или ферросилицием при темп-ре  $1170^{\circ}$  и остаточном давлении ок.  $0,03 \text{ mm rt. st}$ . Пары магния конденсируют в виде кристаллов. Дистилляцией в вакууме также рафинируют магний.

Дистилляция в ректификационных колоннах (ректификация) дает возможность разделить металлы и их соединения с близкими точками кипения, она применяется, напр., для очистки цинка от кадмия, свинца и др. примесей. Ректификацией разделяют тетрахлориды титана и кремния и др. соединения редких металлов. При всякой дистилляции важны и условия конденсации, необходимые для получения жидкого или кристаллич. конденсата, при минимальном выходе пылевидных продуктов, обычно трудно перерабатываемых. Равновесное давление паров над мелкими каплями или зародышами кристаллов выше, чем над сплошным конденсатом, поэтому для начала конденсации необходимо переохлаждение. При медленном охлаждении паров выход мелких частиц конденсата меньше, при быстром — больше. Пылевидные конденсаты получаются также из паров, разбавленных газами, а также вследствие окисления или иного загрязнения поверхности зародышей кристаллов, препятствующего их росту. Выход пыли значительно зависит от принципа действия конденсатора. Часто его удается снизить разбрзгиванием в конденсаторе жидкости, растворяющей дистиллируемое вещество (это и ускоряет конденсацию). Напр., при конденсации паров цинка, разбавленных газами, в конденсаторе иногда разбрзгивают цинк или свинец. В последнем случае получают сплав цинка со свинцом, из к-рого

затем извлекают цинк ликвацией, а свинец обрабатывают.

Дистилляция с использованием химич. реакций, обратимых при изменении темп-ры или давления, применяется для очистки алюминия, никеля и нек-рых тугоплавких металлов. При рафинировании этим способом титана губчатый металл иодируют элементарным иодом, получая соответственно при темп-рах  $175-200^{\circ}$  и  $500-550^{\circ}$  летучие  $\text{TiJ}_2$  и  $\text{TiJ}_4$ . Пары иодидов в том же аппарате разлагают на проволоке из чистого титана, нагретой электрич. током до  $1300-1400^{\circ}$ , в результате чего на тонкой титановой проволоке (керне) парализуют кристаллы титана высокой чистоты и получают пруток рафинированного титана. Пары иода возвращаются в зону иодирования. Подобно этому рафинируют цирконий. Алюминий хлорируют при темп-ре  $1000-1050^{\circ}$  и остаточном давлении  $0,1 \text{ mm rt. st}$ . парами  $\text{AlCl}_3$ , получая летучий субхлорид  $\text{AlCl}$ . Последний в более холодной части аппарата диспропорционирует при темп-ре  $700-800^{\circ}$ :  $3\text{AlCl}_{\text{газ}} \rightarrow 2\text{Al}_{\text{ж}} + \text{AlCl}_{\text{газ}}$ . Никель превращают действием  $\text{CO}$  в летучий карбонил  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  под давлением  $250 \text{ atm}$ , при темп-ре  $250^{\circ}$ . Пары карбонила конденсируют и очищают от примесей дистилляцией, а затем вновь испаряют и разлагают при атмосферном давлении и  $320^{\circ}$ , получая чистый порошок никеля и оборотную окись углерода. Аналогичный процесс применяют для получения чистого порошкообразного железа.

Металлургические печи — главный вид аппаратуры, применяемой в П. По технологоч. назначению металлургич. печи подразделяются на плавильные, обжиговые, дистилляционные и др. Плавильные печи различаются по форме печного пространства и способам обогрева, к ним относятся шахтные, пламенные печи, конвертеры и электрические печи. Плавильные печи, служащие для плавки кусковых материалов, обогреваются кусковым топливом, обычно коксом, к-рый загружается в печное пространство вместе с шихтой. Они имеют высоту, значительно превышающую поперечное сечение, таковы доменные печи для выплавки чугуна (рис. 3).

Конструкция доменной печи сложилась в процессе совершенствования примитивных устройств, применявшихся еще в 4—3 тысячелетиях до н. э. для выплавки меди и бронзы. Воздух для сжигания топлива подавался в печи силой легких, позднее ручными мехами или мехами, действовавшими от конной тяги. Паровые воздуходувки были применены для этого только в 1782. Увеличение силы дутья позволило увеличить высоту печей, улучшить использование тепла и повысить производительность. До 18 в. топливом служил непрочный древесный уголь, ограничивавший высоту загрузки. Кокс был впервые применен в 1735 А. Дерби в Англии. Подогрев дутья, позволивший значительно повысить темп-р в доменной печи, был введен Дж. Нильсоном в 1829 и Э. Каупером в 1857 в Англии. В настоящее время доменная печь — наиболее мощный металлургич. агрегат, послуживший прообразом создания других шахтных печей.

Современные доменные печи имеют высоту более 30 м и выплавляют до 3800 т чугуна в сутки. В металлур-

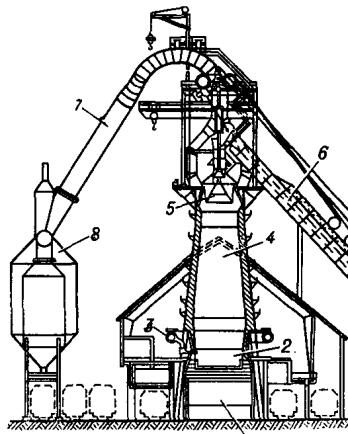


Рис. 3. Доменная печь: 1 — фундамент печи; 2 — горн; 3 — форны для вдувания горячего воздуха; 4 — шахта; 5 — загрузочное устройство; 6 — наклонный подъемник для руды, флюса и кокса; 7 — газоход; 8 — пылеуловитель.

гии цветных металлов для выплавки свинца из свинцовых концентратов и плавки медных и никелевых руд на штейн применяют шахтные печи высотой ок. 6 м, отапливаемые коксом, но без подогрева дутья.

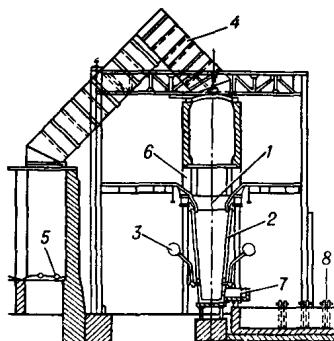


Рис. 4. Шахтная печь для плавки медных руд на штейн: 1 — печь; 2 — кессоны; 3 — фурмы для вдувания воздуха; 4 — газоход; 5 — пылевая камера; 6 — загрузочное окно; 7 — выпускной желоб; 8 — передний горн.

ле над ванной. Пламенные печи отапливают мазутом, который вдувается в печь форсунками, либо газом или угольной пылью, вдуваемыми горелками.

Большим прогрессом развития металлургии стали в 19 в. было создание братьями Сименс, а затем Мартеном регенеративной пламенной печи, наз. теплер на мартеновской. Газ, применяемый для отопления мартеновской печи, и воздух, необходимый для его сжигания, предварительно подогреваются отходящими газами в регенераторах. Вследствие этого темп-ра печного пространства достигает 1700°. Схема мартеновской печи приведена на рис. 5. Пламенные печи цветной металлургии, наз. также отра-

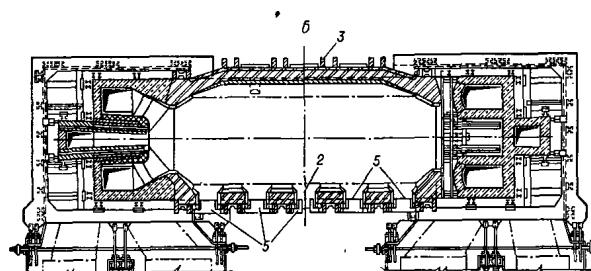
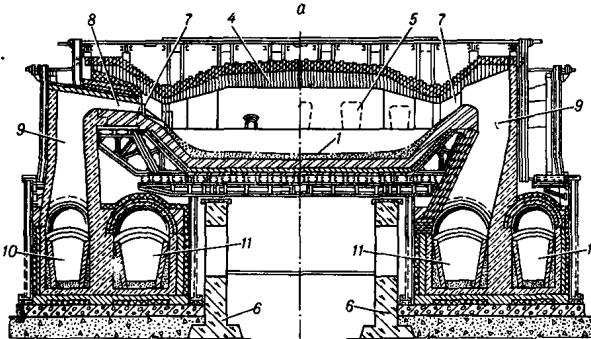


Рис. 5. Разрез (а) и плая (б) мартеновской печи: 1 — под печи; 2 — передняя стенка; 3 — задняя стенка; 4 — свод; 5 — загрузочные окна; 6 — бетонные опоры; 7 — воздушный канал головки; 8 — газовый канал; 9 — вертикальные каналы; 10 — шлаковики газового генератора.

жательными, обогреваются мазутом, угольной пылью или газом; применяются для плавки медных и никелевых концентратов на штейн, для выплавки олова и др. переделов. В этих печах обычно плавят порошкообразные шихты, поэтому запыленность газов велика и регенерацией тепла пользоваться не удается. Для улучшения использования топлива отходящие газы отражательных печей обычно направляют под паровые котлы.

Конвертеры — плавильные печи, обогреваемые теплом экзотермич. реакций окисления примесей при продувке расплавов воздухом или смесью его с кислородом.

Конвертер для получения стали из чугуна был сконструирован Бессемером (Англия в 1854—56) (рис. 6). Томас (1878), заменив кварцевую футеровку бессемеровского конвертера доломитовой, сделал его пригодным для переработки чугунов, богатых фосфором. Русский инженер В. А. Семеников впервые (1866) применил конвертер для переработки медных штейнов на медь. Этот способ был описан в 1870 А. Иоссой и Н. Лалетиным. В 20 в. конвертеры стали применять для переработки никелевых штейнов и для др. переделов. Конвертеры, применяемые теперь в металлургии цветных металлов, имеют форму горизонтально установленного цилиндра, к-рый для заливки и выпуска расплава может поворачиваться относительно горизонтальной оси. По одной из образующих цилиндра расположены отверстия для подачи воздуха — фурмы.

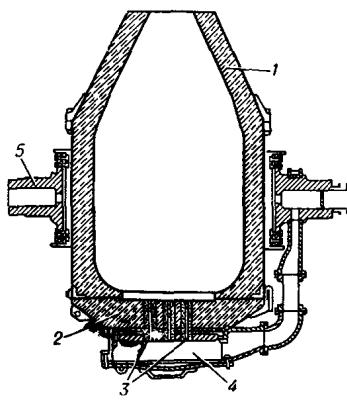


Рис. 6. Схема бессемеровского конвертера: 1 — корпус; 2 — днище; 3 — фурмы; 4 — воздушная коробка; 5 — цапфы для поворота конвертера при заливке и выпуске металла.

Электрические плавильные печи по способам обогрева подразделяются на дуговые и индукционные. Сечение дуговых печей круглое или прямоугольное, высота сравнительно невелика. Через свод в печь опущены угольные или графитированные электроды, число их обычно кратно трем. Дуга возникает между электродами и электропроводной шихтой. После образования и накопления шлака электроды погружают в шлак и далее печь обогревается джоулем теплом от протекания тока через шлак. Делают стационарные и качающиеся печи, последние для выпуска расплава наклоняют. Дуговые электропечи применяют для выплавки специальных сталей. Возможные здесь высокие темп-ры позволяют широко менять состав шлаков, а отсутствие дымовых газов дает возможность поддерживать нужную газовую среду. В цветной металлургии электрич. печи служат для выплавки медных и никелевых штейнов из соответствующих концентратов, для выплавки олова и для др. переделов. В малых дуговых вакуумных печах с расходуемым электродом из данного металла переплавляют тугоплавкие металлы: титан, цирконий и др. Вакуумные электрич. печи применяются для плавки или спекания порошков тугоплавких и легко окисляемых металлов (тантал, ниобий и др.). В индукционных печах телом электрич. сопротивления служит проплавляемый материал или стенки электропроводного материала тигля (напр., графитового), а ток в нем наводится спиралью индуктора, окружающей извне плавильное пространство.

Обжиговые печи различны по устройству. Обжиг проводят в многоподовых печах непрерывного действия с механическим перегреванием (рис. 7), где обжигаемый материал под действием врачающегося вала с гребками движется сверху вниз, пересыпаясь с пода на под, навстречу потоку взаимодействующих с ним или обогревающих его газов. При обжиге сульфидов необходимая температура достигается часто за счет экзотермических реакций, и топливо не требуется. При малом содержании в сырье горючих составляющих на нижних подах печи сжигают мазут или газ. Для обжига взвешенного состояния применяются печи, в нагретое пространство которых измельченный материал вдувается форсунками, а взаимодействие его с газами происходит за время полета частиц через печь по спиральной траектории. Темпера-

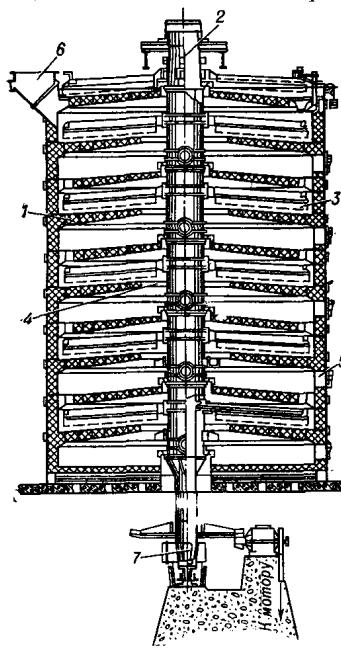


Рис. 7. Многоподовая механическая обжиговая печь: 1 — поды; 2 — вал; 3 — гребки; 4 — отверстия для передачи огарка с пода на под; 5 — окна для поступления воздуха; 6 — газоход; 7 — редуктор для вращения вала.

вается только за счет тепла реакций окисления.

В печах кипящего слоя материал непрерывно подается на дырчатый под, а снизу поступают пронизывающие его струйки воздуха или газа (рис. 8). Порошкообразный материал приводится в состояние ограниченного витания, по внешнему виду напоминающего кипение. Кипящий (псевдоожженный) слой способен перетекать подобно жидкости, этим пользуются для непрерывной выгрузки огарка. Гурбулентность газов в печах взвешенного состояния и кипящего слоя способствует скорости реакций и высокой производительности. При окислительных обжигах производительность можно повысить еще и применением воздуха, обогащенного кислородом. Общим недостатком обжига витающих частиц является большой вынос пыли, достигающий 70%.

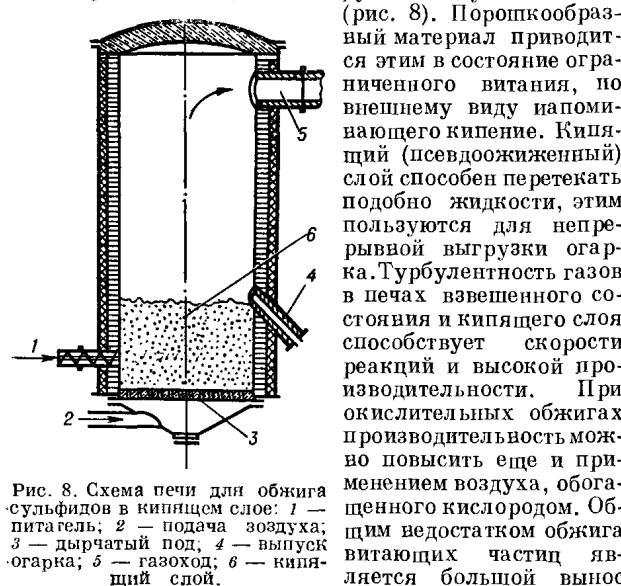


Рис. 8. Схема печи для обжига сульфидов в кипящем слое: 1 — питатель; 2 — подача воздуха; 3 — дырчатый под; 4 — выпуск огарка; 5 — газоход; 6 — кипящий слой.

Пыль улавливают пылеуловителями и частично обрабатывают. Для уменьшения пылеобразования шихту перед обжигом в кипящем слое иногда окатывают в увлажненном виде и обжигают в гранулах. Печи кипящего слоя — наиболее прогрессивный аппарат для обжига, постепенно вытесняющий другие обжиговые печи

во многих отраслях металлургии и химии. Печи кипящего слоя широко используются для обжига цинковых, медных и др. сульфидных концентратов, а также для обжига известняка, доломита и др. негорючих материалов.

Трубчатые обжиговые вращающиеся печи наиболее приспособлены для обжига сырья с твердыми реагентами. Они имеют форму наклонно установленного цилиндра, напр. длиной 70 м и диаметром 3,5 м, уклон 2°. При вращении со скоростью 0,5—3 об/мин материал, пересыпаясь, перемещается по трубе, а навстречу ему направлен факел горения мазута или газа. Эти печи применяют в производстве глинозема для спекания бокситов с содой, в производстве вольфрама для спекания вольфрамовых концентратов с содой, при переработке отходов производства цинка (вельц-процесс, вельцовение) и для других процессов. За последнее время и для восстановления порошкообразных металлов из окислов водородом (напр., W из  $WO_3$ ) также применяют вращающиеся трубчатые печи непрерывного действия с циркуляционной регенерацией избыточного водорода.

Спекательные машины, называемые агломерационными, применяют для агломерации мелких материалов. Попутно, при агломерации железных руд удаляются примеси серы и мышьяка, при агломерации свинцовых концентратов — примеси серы, кадмия и др. Шихта подается на ленту (рис. 9),

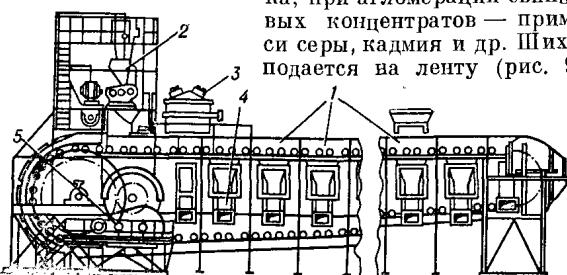


Рис. 9. Схема спекательной машины: 1 — тележки; 2 — загрузочное устройство; 3 — зажигатель; 4 — камеры всасывания; 5 — привод.

составленную из примыкающих друг к другу тележек с днищами из колосников. Тележки движутся по рельсам, скользя боковыми сторонами по бортам расположенной под ними камеры всасывания. В начале движения шихта поджигается сверху горячими газами зажигательной печи. Обжиг и спекание происходят при просасывании воздуха через слой шихты. В конце горизонтального пути очередная тележка опорожняется и механизмом возвращается на вачало ленты. Спекательными машинами оборудованы агломерационные фабрики заводов черной металлургии и цехи заводов цветной металлургии.

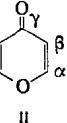
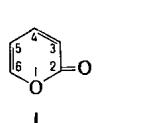
Дистилляционные печи различны по устройству. Для производства цинка применяют печи с керамическими ретортами, обогреваемые газом, реже — мазутом. Для дистилляции магния применяют реторты из жаропрочной стали, обогреваемые электричеством. Тарельчатые печи с тарелками из карбоната, ваз. ректификационными колоннами, служат для рафинирования цинка от кадмия, свинца и др.; они обогреваются газом.

Лит.: Севрюков Н. Н., Кузьмин Б. А., Челищев Е. В., Общая металлургия, 2 изд., М., 1962; Основы металлургии, под ред. Н. С. Грейзера [и др.], т. 2—3, М., 1962—63; Tafel V., Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd 2, Lpz., 1933; Павлов М. А., Металлургия чугуна, ч. 1—2, М., 1948—49; Морозов А. Н., Современный мартеновский процесс, Свердловск, 1961; Вольский А. Н., Теория металлургических процессов, ч. 1, М.—Л., 1935; Ростовцев С. Т., Теория металлургических процессов, М., 1956; Kubashevskij O., Evans E. L., Metallurgical therm-

mcchemistry, 3 ed., L., 1958; Цейдлер А. А., Металлургия меди и никеля, М., 1958; Лоскутов Ф. М., Металлургия свинца и цинка, М., 1956; Мурач Н. Н. (и др.), Металлургия олова, М., 1964; Маресон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Беляев А. Н., Металлургия легких металлов, 4 изд., М., 1954.

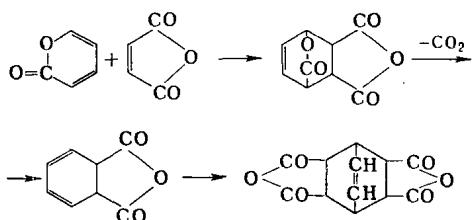
Н. Н. Севрюков.

**ПИРОНЫ** (кетопираны, оксопираны). Простейшими П. являются  $\alpha$ -П. (I) и  $\gamma$ -П. (II),  $C_5H_4O_2$ , мол. в.

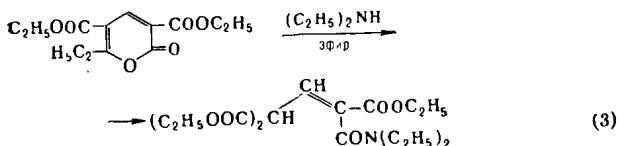
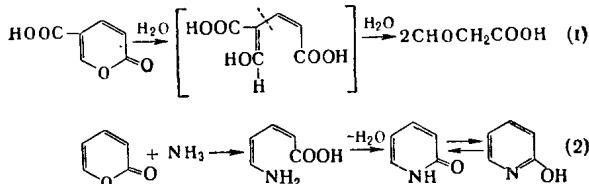


96,08  $\alpha$ -П. (2-кетопиран, 2-пирон, кумалин) — бесцветная жидкость с запахом свежего сена; т. пл. 5°; т. кип. 206—209°;  $n_D^{25}$  1,5272; медленно полимеризуется при стоянии, быстро — в присутствии щелочей.  $\gamma$ -П. (4-кетопиран, 4-пирон) — бесцветные кристаллы; т. пл. 31—32°; т. кип. 215°/742 м.м., 101—102°/17 м.м., 88,5°/7 м.м.; хорошо растворим в воде, раствор имеет нейтральную реакцию.

$\alpha$ -П. благодаря наличию двух сопряженных C—C-связей вступают в реакцию Дильса—Альдера (см. *Диеновый синтез*):

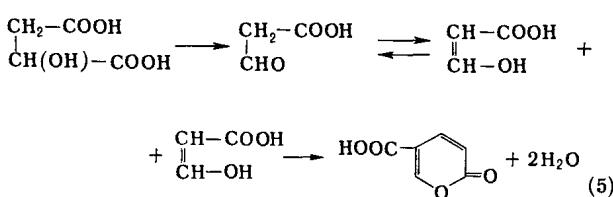
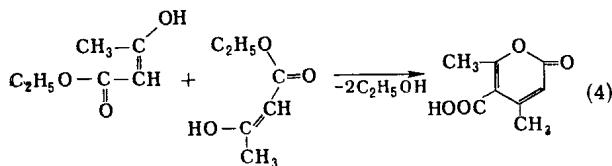


Будучи фактически циклическими  $\delta$ -лактонами,  $\alpha$ -П. легко гидролизуются, особенно в присутствии щелочей (1). С водным р-ром аммиака  $\alpha$ -П. образуют 2-пирониды (2). Первичные амины реагируют аналогично, вторичные — с образованием амидов соответствующих к-т (3).

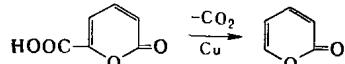


Катализически возбужденным водородом  $\alpha$ -П. восстанавливаются в насыщенные  $\delta$ -лактоны (иногда восстановление сопровождается расщеплением цикла).

Для синтеза  $\alpha$ -П. обычно применяют различные способы конденсации-циклизации. Наиболее доступной является изодегидрацетовая к-та, получаемая из ацетоуксусного эфира и  $H_2SO_4$  (4). Так наз. кумалиновая к-та может быть получена действием дымящей  $H_2SO_4$  на яблочную кислоту (5).

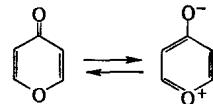


Собственно  $\alpha$ -П. (кумалин) получают пиролизом ртутной (закислой) соли кумалиновой к-ты или (еще лучше) декарбоксилированием 2-пирон-6-карбоновой к-ты в присутствии свежевосстановленной меди:

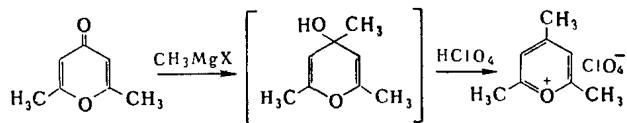


Нек-рые замещенные  $\alpha$ -П. встречаются в природе; т. напр., применяемый в медицине каванин (4-метокси-5,6-дигидро-6-стирил- $\alpha$ -пирон), стероиды с  $\alpha$ -П. в боковой цепи, возбуждающие сердечную деятельность, и т. д. Гораздо большее значение имеют бензо- $\alpha$ -пирон (кумарин), дibenzo- $\alpha$ -пирон и их производные. Важнейшим производным последнего является эллаговая кислота.

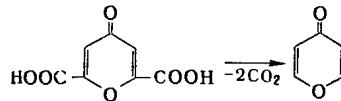
Свойства  $\gamma$ -П. и его многочисленных производных изучены более полно (см., напр., *Диметилпирон*).  $\gamma$ -П. являются слабыми основаниями, образуют легко гидролизующиеся соли, напр.  $C_5H_4O_2 \cdot HCl$ , т. пл. 139°,  $C_5H_4O_2 \cdot H_2O(C_6H_2)(NO_2)_3$ , т. пл. 129°С.  $\gamma$ -П. так же, как и  $\alpha$ -П., легко расщепляются щелочами по C—O-связи (напр.,  $\gamma$ -П. с холодным  $NaOH$  дает динатриевую соль диформиладетона), реагируют с  $NH_3$  и первичными аминами с образованием  $\gamma$ -пиридинов. сравнительно легко восстанавливаются в соответствующие тетрагидро- $\gamma$ -пираны и т. д. CO-группа в  $\gamma$ -П. благодаря сопряжению с двумя C—C-связями имеет менее электронофильтрный характер, чем обычная карбонильная группа; так,  $\gamma$ -П., как правило, не образует оксимов и фенилгидразонов. Такая пассивность может быть объяснена, если представить молекулу  $\gamma$ -П. в виде биполярного иона:



Своебразным свойством  $\gamma$ -П. является способность к образованию солей дирилия (пироксонаия):



Способы получения  $\gamma$ -П. и  $\alpha$ -П. сходны. Так,  $\gamma$ -П. может быть получен пиролизом (в присутствии порошкообразной меди) хелидоновой к-ты:



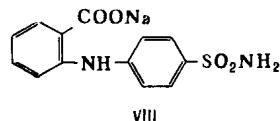
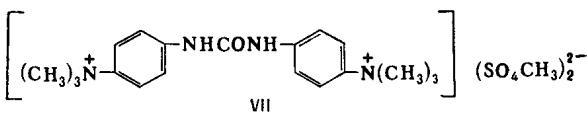
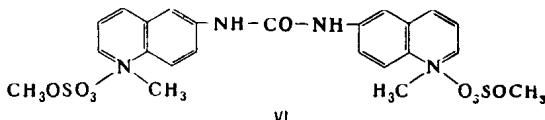
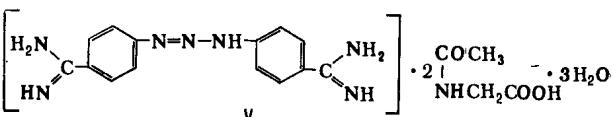
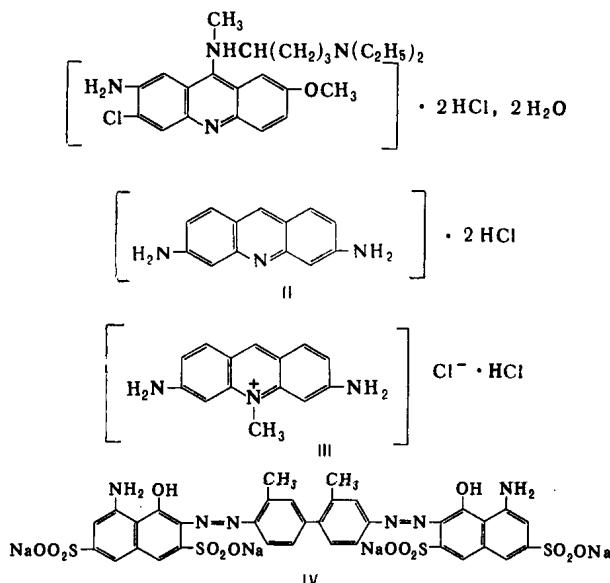
Производные  $\gamma$ -П. широко распространены в природе. Кроме хелидоновой и меконовой к-т, известны: койевая к-та (5-окси-2-оксиметил- $\gamma$ -пирон), малютол (3-окси-2-метил- $\gamma$ -пирон), патулин и др. (см. также *Хромоны, Флавоны, Ксантон*).

Лит. Фред Д., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 269—307; Chemistry of carbon compounds, ed. by E. H. Rodd, v. 4, pt B, L.—N. Y., 1959.

В. Н. Фросин.

**ПИРОПЛАЗМОИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ** — химические соединения, применяемые для лечения с.-х. животных от заболеваний, вызываемых эндоглобулярными паразитами крови животных (ранее эти паразиты

**ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА** (2-фуранкарбоновая,  $\alpha$ -фуранкарбоновая кислота)  $C_5H_4O_3$ , мол. в. 112.08— бесцветные кристаллы; т. пл.  $132^\circ$ ; т. кип.  $230—232^\circ/760\text{ mm}$ ,  $141—144^\circ/20\text{ mm}$ ; растворима в спирте,



| Название, синонимы, рациональное название  | Вротто формула, мол. вес   | Внешний вид, т. пл., растворимость   |
|--|--|--|
| Аминоакрихин <sup>а</sup> (I), хлоргидрат-2-метокси-6-хлор-7-амино-9- $\sigma$ -диэтил-амино- $\alpha$ -метил-бутыламиноакридина                     | $C_{23}H_{30}O_3N_3Cl_3$ ,<br>523,5  | Оранжево-желтый порошок, т. пл. 260—262°; легко растворим в воде, р-ры устойчивы при кипячении и нагревании в автоклаве  |
| Флавакридин <sup>б</sup> (трипафлавин; акрифлавин), смесь дихлоргидрата 3,6-диаминоакридина (II) и солянокислого 3,6-диамино-10-метилакридиния (III) | Смесь:<br>(II) $C_{18}H_{13}N_3Cl_2$ ,<br>282,18 и<br>(III) $C_{14}H_{15}N_3Cl_{21}$ ,<br>296,21 | Оранжево-красный порошок, без запаха, горького вкуса; хорошо растворим в воде и 60°-ном спирте, почти нерастворим в эфире, р-ры имеют кислую реакцию   |
| Азидин <sup>б</sup> (V), диацетурат ди-(4-аминофенил)-триазена   | $C_{22}H_{18}O_2N_6$ ,<br>569,57   | Аморфный желтый порошок, т. пл. 200—204°, горького вкуса; легко растворим в воде, при нагревании растворим в пентаноле, плохо растворим в этиловом спирте, нерастворим в ацетоне, эфире, бензоле         |
| Пироплазмин <sup>б</sup> (VI), N,N'-ди-(метилсульфометил)-6,6-дихинолид-(6)-мочевины   | $C_2H_{26}N_4O_6S_2$ ,<br>590,63   | Зеленовато-желтый порошок; водные р-ры имеют кислую реакцию и обладают горьковатым вкусом; легко растворим в воде и кипящем спирте, трудно — в холодном спирте, нерастворим в эфире, бензоле и хлорформе |
| Трипапсин <sup>в</sup> (IV) (трипанблау, трипановый голубой), тетранатриевая соль бис-азо-ортотодидина-1,8-аминофтал-3,6-дисульфокислоты             | $C_{31}H_{24}O_{14}N_6S_4Na_4$ ,<br>960,8  | Темно-синий гигроскопичный порошок, при растворении в воде окрашивает ее в фиолетовый цвет   |
| Гемоспоридин <sup>г</sup> (VII), метилсульфометилат N,N'-ди-(4-диметиламинофенил)-мочевины   | $C_{21}H_{34}O_5N_4S_2$ ,<br>550,3   | Бесцветные кристаллы, т. пл. 215°; хорошо растворим в воде, плохо — в спирте, эфире и бензоле  |
| Альбаргин <sup>д</sup> (соединение желатозы с нитратом серебра, содержащее 15% Ag)   | —  | Светло-желтый, рыхлый блестящий порошок, легко растворим в воде  |
| Тиарген <sup>е</sup> , пентатиосульфатоаргентат натрия   | $Na_5[Ag(S_2O_3)_5]$ ,<br>мол. в. 875,5  | Белый кристаллич. порошок, солено-горького вкуса, легко растворим в воде   |
| Сульфантрол <sup>ж</sup> (VIII), натриевая соль сульфаниламидоортобензойной кислоты  | $C_{13}H_{11}O_4N_2SNa_2$ ,<br>мол. в. 314,2   | Белый кристаллич. порошок, горького вкуса, легко растворим в воде  |

Применяются: <sup>а</sup> При тейлерозе и трихомонозе крупного рогатого скота. <sup>б</sup> При гемоспоридиозах с.-х. животных. <sup>в</sup> При пироплазмозе лошадей, крупного и мелкого рогатого скота. <sup>г</sup> При пироплазмозе лошадей и пироплазмозе и бабезиозе крупного и мелкого рогатого скота. <sup>д</sup> При бабезиозе крупного рогатого скота. <sup>е</sup> При бабезиозе и лептоспирозе крупного рогатого скота. <sup>ж</sup> При нутриозе лошадей.

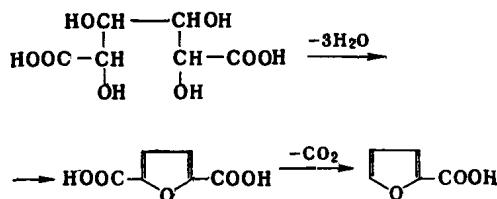
зиты назывались пироплазмами, позднее — гемоспоридиями; в зарубежной литературе — бабезиозами). Основные П. п., применяемые в ветеринарной практике, приведены в таблице.

тике, приведены в таблице.

Лит.: Мозгов И. Е., Фармакология, М., 1961; Шмидович А. И., Поварова Л. Н., Хитенкова Л. Н., Тр. Гос. научно-контрольного ин-та ветеринарных препаратов, 1962, 10. А. И. Шмидович

эфире. Растворимость П. к. в воде ( $\text{г}/100 \text{ мл}$ ): 3,6 ( $20^\circ$ ), 13,5 ( $45^\circ$ ); константа диссоциации  $K_{25} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ; при остановленном нагревании выше  $100^\circ$  сублимируется, при быстрой перегонке разлагается на фуран и  $\text{CO}_2$  (при  $275^\circ$  количественно); в безводной среде

хлорируется, бромируется, нитруется и сульфируется преим. в положении 5; водородом в присутствии Pd восстанавливается до тетрагидропиролизевой к-ты. Впервые П.к. была получена пиролизом слизевой кислоты, откуда и ее название:



Обычно П. к. получают окислением фурфурола или реакцией Канниццаро:



П. к. используют как бактерицид и для произ-ва ее эфиров, применяемых в парфюмерной пром-сти. Каталитич. декарбоксилование П. к. ( $\text{Cu}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) является лучшим способом получения фурана.

Фурана.  
В. Н. Власин

**ПИРОТЕХНИКА** — отрасль техники, связанная с произвом и применением осветительных, сигнальных, зажигательных, дымовых и др. видов пиротехнич. составов (П. с.) и изделий из них. Энергия, выделяющаяся при горении П. с., используется в виде света, тепла (в термитных П. с.) или для сублимации веществ (напр.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), к-рые, охлаждаясь в атмосфере, образуют дым. В соответствии с этим П. с. делятся на след. категории:

П л а м е н ы е, к к-рым относятся осветительные составы и фотосмеси, трассирующие составы, ночные сигнальные составы и нек-рые зажигательные составы.

Термитные, к которым относятся термиты, а также безгазовые (малогазовые) составы для передачи огня в листальционных трубках и взрывателях.

дымовыe, используемые для маскировки (белый и черный дым), сигнализации (цветные дымы) и создания дымовой трассы.

и создания дымовых гасов.

Основой большинства пиротехнич. составов являются смеси окислителя с горючим, однако имеется много П. с., в к-рых горючее частично сгорает за счет кислорода окислителя и частично за счет кислорода воздуха. В пламенных и термитных составах в качестве горючих используют магний, алюминий, их сплавы и смеси, а в дымовых составах — гл. обр. органич. вещества. В качестве окислителей в основном применяют: в пламенных составах — нитраты и перхлораты, в термитных составах — окислы металлов, в дымовых составах — хлораты. Помимо горючего и окислителя, в пиротехнич. составы, как правило, вводят различные добавки: соли, придающие окраску пламени, органич. красители (для получения окрашенного дыма), связующие (для придания спрессованному составу необходимых механич. свойств), стабилизаторы и флегматизаторы (для безопасности при изготовлении и хранении).

Пиротехнич. эффект (в том числе и скорость горения пиротехнич. составов) зависит от степени измельчения компонентов, их чистоты, тщательности смешения, а также и степени уплотнения в готовом изделии. Перед приготовлением составов компоненты измельчают, сушат и просеивают. Смешение производят в механич. смесителях с дистанционным управлением, установленных в целях безопасности в изолированных помещениях. Уплотнение составов (заполнение ими картонных или металлич. гильз) производят на прессах, шнек-аппаратах или вручную. Воспламенение

пиротехнич. изделияй осуществляют при помощи специальных воспламенительных составов, дымного пороха, стопина или огнепроводного шнуря.

Большинство пиротехнич. составов, в особенности хлоратные и перхлоратные, обладают взрывчатыми свойствами.

В таблице приведены общие характеристики основных классов пиротехнич. составов.

| Составы                                   | Теплота сгорания, ккал/кг | Темп-ра горения, °С | Скорость горения в прессованном виде при атм. давлении, мм/сек |
|---|---------------------------|---------------------|--|
| Осветительные и трассирующие              | 1500—2000                 | 2500—3000           | 1—10   |
| Термитно-зажигательные                    | 800—1200                  | 2000—3000           | 2—4  |
| Сигнальные ночные (без металлич. горючих) | 600—1200                  | 1200—2000           | 2—4  |
| Дымовые маскирующие                       | 300—600                   | 400—600             | 0,5—2  |

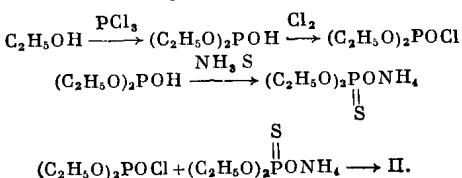
Пиротехнич. составами снаряжают различные виды боеприпасов (снаряды, ракеты, бомбы), учебно-взрывательные и др. изделия. Пиротехнич. составы также широко применяют в народном хозяйстве (термитные составы в металлургии, для сварки рельс и электропроводов, труб и др., сигнальные составы на ж.-д., речном, морском и воздушном транспортах; дымовые составы для окуривания растений, при киносъемках и др.). Пиротехнич. изделия были известны еще в глубокой древности. В России их применяли еще в конце 17 в. Широко применялись пиротехнич. боеприпасы в годы первой мировой и особенно второй мировой войны.

Лит.: Шидловский А. А., Основы пиротехники, 3 изд., М., 1964; Вейцер Ю. И., Лучинский Г. П., Маскирующие дымы, М.—Л., 1947; Гейдон А., Спектроскопия и теория горения, пер. с англ., М., 1950; Аэрозоли в сельском хозяйстве, под ред. А. Г. Амелина [и др.], М., 1956; Исследования при высоких температурах, с англ., под ред. В. А. Кириллина, А. С. Шейнцлина, М., 1962 (Тр. Международн. симпозиума); Еллег Н., Modern pyrotechnics. Fundamentals of applied physical pyrotechnics, Н. Й., 1961.

**ПИРОФОС** (фосарбин, тетраэтиловый эфир монотиопирофосфорной кислоты), мол. в. 306,26 — бесцветная жидкость со специфич. запахом, напоминающим запах сероводорода, легко растворима в жирах, маслах и большинстве органич. растворителей; мало растворима в воде (1 : 500); т. кип. 130—132°/2 мм;  $d_{4}^{20} 1,189—1,190$ ;  $n_{D}^{20} 1,448—1,449$ . Водные р-ры П. быстро гидролизуются и теряют фармакологич. активность.

Для качественного определения П. смешивают с конц.  $\text{HNO}_3$ , кипятят 20 мин. и разбавляют водой. К части р-ра прибавляют р-р молибдата аммония; при этом жидкость окрашивается в желтый цвет и затем выпадают желтые кристаллы фосфоромолибдата аммония. Другую часть р-ра смешивают с конц.  $\text{HCl}$  и прибавляют р-р  $\text{BaCl}_2$ ; выпадает белый осадок  $\text{BaSO}_4$ . Для количественного определения навеску П. нагревают со смесью конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ; после охлаждения и разбавления водой количественно осаждают фосфор прибавлением молибдата аммония.

П. может быть получен след. образом:

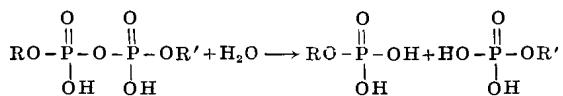


П. обладает антихолинэстеразным и миотич. действием; применяют для понижения внутрглазного давления, лечения больных с первичной и вторичной глаукомой, достижения длительного миотич. эффекта, а также для ослабления действия на глаз атропина.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Химия и применение фосфорорганических соединений, [под ред. А. Е. Арбузова], М., 1957.

В. А. Засосов.

**ПИРОФОСФАТЫ** — старое наименование группы ферментов, катализирующих гидролитич. расщепление пирофосфатной связи в нек-рых фосфорсодержащих неорганич. и органич. соединениях. Схематически действие П. можно представить след. образом:



где R и R' — водород или остаток органич. молекулы, напр. нуклеозиды.

По современной системе классификации (см. *Номенклатура и классификация ферментов*), эти ферменты образуют подкласс гидролаз (шифр 3.6), действующих на кислотоангиридные связи.

Из числа ферментов, расщепляющих пирофосфатную связь в неорганич. соединениях, наиболее важной является пирофосфат-фосфогидролаза (триивильное наименование: неорганич. пирофосфатаза, шифр 3.6.1.1), содержащаяся в животных тканях, в частности в сердечной мышце, почках и печени, в растениях, дрожжах, бактериях и грибах. Пирофосфат-фосфогидролазы, выделенные из различных источников, имеют различные оптимумы рН (7,2—8,4 — из дрожжей; 5,2—5,6 — из животных тканей) и характеризуются высокой субстратной специфичностью: расщепляют только неорганич. пирофосфат и не действуют на другие соединения с пирофосфатной связью. Активность ферментов проявляется в присутствии иона  $\text{Mg}^{2+}$ , к-рый, по-видимому, соединяется не с ферментом, а с пирофосфатом; т. о. истинным субстратом является не свободный пирофосфат, а ион  $(\text{MgP}_2\text{O}_7)^{2-}$ . Кристаллич. пирофосфат-фосфогидролаза, выделенная из дрожжей путем фракционирования  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и очистки на геле фосфата кальция, представляет собой бесцветный белок типа альбуминов с мол. в. 63000 и изоэлектрич. точкой рI 4,75. Водные р-ры фермента устойчивы на холода в интервале рН 6,4—7,0; при нагревании выше 40° фермент быстро и необратимо инактивируется. Молекула пирофосфат-фосфогидролазы дрожжей характеризуется высоким содержанием остатков лизина (10,9 г на 100 г белка), аспарагиновой и глутаминовой к-т (соответственно 12,1 и 9,1 г). Активатором фермента является  $\text{Mg}^{2+}$ . Формальдегид,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NaF}$  и аллоксан подавляют ферментативную активность. В оптимальных условиях (40°, рН 7,0, концентрация пирофосфата  $3-4 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\text{Mg}^{2+}-3 \cdot 10^{-3} M$ ) один моль фермента за 1 минуту расщепляет 60 000 молей пирофосфата; энергия активации катализируемой реакции 15 000 кал/моль.

Функция пирофосфат-фосфогидролазы в живой клетке состоит в расщеплении неорганич. пирофосфата, к-рый образуется в ходе катализируемых нуклеотидилтрансферазами реакций, играющих важную роль в биосинтезе нуклеиновых к-т, ди- и полисахаридов, фосфолипидов и нек-рых коферментов-динуклеотидов. Все эти реакции легко обратимы и избыток пирофосфата может привести к расщеплению образующихся продуктов.

Пирофосфат-фосфогидролаза, расщепляя пирофосфат, удаляет его из сферы реакции и тем самым оказывает регулирующее воздействие на процессы биосинтеза белков, нуклеиновых к-т, фосфолипидов и

углеводов. Одновременно с этим пирофосфат-фосфогидролаза, превращая пирофосфат в неорганич. фосфат, стимулирует процессы окислительного фосфорилирования.

К ферментам, расщепляющим пирофосфатную связь в органич. соединениях, относятся аденоинтрифосфатазы (систематическое название АТФ-фосфогидролазы; шифр 3.6.1.3), в частности АТФ-фосфогидролаза, активируемая  $\text{Ca}^{2+}$  (миозин), принимающая непосредственное участие в акте мышечного сокращения. К этой же группе относится динуклеотидилуклеотидогидролаза (триивильное наименование нуклеотид-пирофосфатаза, шифр 3.6.1.9), расщепляющая пирофосфатную связь в динуклеотидах, в частности в коферментах-динуклеотидах: никотинамидадениндинуклеотиде (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфате (НАДФ) (см. *Никотинамиднуклеотидные коферменты*), в коферменте А (КоА) и флавинадениндинуклеотиде (ФАД) (см. *Флавиновые коферменты*).

Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; The enzymes, 2 ed., v. 4, N. Y.—L., 1960. В. Б. Спирчев.

**ПИРОФОСФОРИЛАЗЫ** — см. *Нуклеотидилтрансферазы*.

**ПИРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — метод определения нек-рых элементов, входящих в состав минералов, с помощью т. н. паяльной трубки. Метод основан на характерных реакциях, протекающих под действием высокотемпературного пламени. П. а. производят вдуванием воздуха через паяльную трубку в пламя свечи, газовой горелки или спиртовки. В пламени развивается высокая темп-ра, под действием к-рой внесенные в него образцы минералов сплавляются и окислы составляющих их элементов окрашиваются пламя, перлы (см. ниже) или образуют налеты на угольной пластинке, расположенной вблизи пламени. В строении пламени различают три конуса: 1) внутренний низкотемпературный, содержит вещество, напр. свечи, в парообразном состоянии; 2) средний, сравнительно высокотемпературный (восстановительный) содержит большое количество неполностью окисленных продуктов горения, напр.  $\text{CO}$ , а также  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3) наружный высокотемпературный (окислительный) состоит из продуктов полного горения и избытка кислорода. При помощи паяльной трубки воздух, вдуваемый в пламя, усиливает горение и реакционную способность восстановительного и окислительного конусов значительно повышается. П. а. имеет несколько модификаций: 1) окраска перлов — сплавленных стекол буры или фосфатов, содержащих определяемый элемент; 2) окраска пламени вследствие присутствия различных элементов; 3) налеты на угольной пластинке при нагревании исследуемого минерала в пламени паяльной трубки. Известны также характерные реакции на отдельные элементы, не включенные в перечисленные выше группы.

Ниже приведены важнейшие реакции, выполняемые методами П. а.

Окраска перлов. Прозрачное стекло буры или фосфорной соли, получаемое в петле платиновой проволочки, при прокаливании растворяется в себе окислы металлов, окрашивающих стекло в определенные цвета (табл. 1). Бура при сплавлении с окислами металлов дает соответствующие метабораты. Метабораты закиси можно перевести в метабораты окиси, и наоборот, при прокаливании в восстановительном или окислительном пламени; окраска перла при этом изменяется. При растворении окислов металлов в метафосфате натрия образуются ортофосфаты. Изменение окислительной среды на восстановительную также вызывает изменение окраски перла.

Таблица 1. Окраска перлов

| Элемент | Перлы буры               |  | Элемент | Перлы фосфорной соли          |                                 |
|---------|--------------------------|--|---------|-------------------------------|---------------------------------|
|         | окислитель-<br>ный конус | восстановитель-<br>ный конус                   |         | окислитель-<br>ный конус      | восстанови-<br>тельный<br>конус |
| Mn      | Фиолетовый               | Бесцветный                                     | W       | Бесцветный                    | Голубой                         |
| Cr      | Зеленый                  | Зеленый  | Mo      | Бледный, жел-<br>таво-зеленый | Зеленый                         |
| Co      | Синий                    | Синий  | V       | Желтый                        | Зеленый                         |
| Cu      | Голубой                  | Непрозрачный<br>медно-крас-<br>ный*            | U       | Бледно-зелено-<br>вато-желтый | Зеленый                         |
| Ni      | Красновато-<br>бурый     | Серый  | Ti      | Бесцветный                    | Фиолетовый                      |
| Fe      | Светло-жел-<br>тый       | Зеленовато-жел-<br>тый, бутылоч-<br>но-зеленый |         |                               |                                 |

\* При большой присадке минерала.

**Окраска пламени.** В пламени паяльной трубки или газовой горелки соединения пек-рых элементов, особенно металлов щелочной и щелочноземельной группы, переходят в парообразное соединение и окрашивают пламя в характерный цвет. Трудно-летучие соединения сами по себе окраски пламени не дают, поэтому предварительно их разлагают сжиганием соляной, реже серной к-той. В случае присутствия двух, трех элементов, напр. Na, K и Li,

Таблица 2. Окраска пламени

| Элемент      | Цвет пламени         | Элемент<br>(соединение)           | Цвет пламени           |
|--------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Na . . . . . | Желтый               | B . . . . .                       | Зеленый                |
| K . . . . .  | Фиолетовый           | P . . . . .                       | Зеленовато-<br>голубой |
| Ca . . . . . | Розовато-<br>красный | CuO {<br>CuJ <sub>2</sub> } . . . | Зеленый                |
| Sr . . . . . | Красный              |                                   |                        |
| Li . . . . . | Темно-красный        | CuCl <sub>2</sub> . . .           | Лазуревый              |
| Ba . . . . . | Бледно-зеленый       |                                   |                        |

Таблица 3. Налеты на угле

| Элемент | Цвет и состав<br>налета   | Свойства налета   |
|---------|---|---|
| As      | Белый, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Очень летучий. Ложится далеко от пробы. При получении налета чувствуется чесночный запах  |
| Sb      | Белый, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Плотный, густой. Ложится близко от нагреваемой пробы. При получении налета образуется густой дым  |
| Pb      | a) Зеленовато-жел-<br>тый до белого, PbO<br>б) Желтовато-зеле-<br>ный, PbJ <sub>2</sub> | Плотный. Ложится близко от пробы<br>Налет получается, если свинец-<br>содержащий минерал нагреть<br>на угле со смесью KJ+S  |
| Bi      | a) Желтовато-белый<br>б) Бархатно-красный   | Очень похож на PbO<br>Получается со смесью KJ+S   |
| Zn      | a) Белый, ZnO<br>б) Зеленый (Zn, Co) O<br>(ринманова зе-<br>лень)                       | Ложится близко от пробы<br>Получается, если белый налет<br>ZnO осторожно смочить кап-<br>лей слабого раствора Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>и сырое пятно прокаливать<br>в окислительном конусе пла-<br>меня |
| Sn      | Белый, SnO <sub>2</sub>   | Налет, смоченный раствором<br>Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> и прокаленный в<br>окислительном конусе, при-<br>обретает голубовато-зеленую<br>окраску  |

для наблюдения окраски применяют синее кооальтовое стекло, поглощающее желтые лучи натрия (табл. 2). Бораты, смоченные серной к-той, при прибавлении метилового спирта дают зеленое пламя. Зеленый цвет отчетливо виден при сплавлении в ушке платиновой проволоки борсодержащих минералов со смесью Турнера (1 часть CaF<sub>2</sub>+4 части KHSO<sub>4</sub>). Различие окраски пламени для кислородных соединений меди и CuCl<sub>2</sub> позволяет устанавливать хлор в минералах; при добавлении к перлу буры окиси меди, затем исследуемого вещества появляется лазуревая окраска. При малом содержании элемента реакцию проводят в фарфоровом тигельке; к исследуемому раствору добавляют зерна цинка и несколько капель HCl. Выделяющиеся пузырьки водорода увлекают с собой капельки раствора и в пламени газовой горелки, помещенной над тигельком, дают длительное окрашивание.

**На ляты на угле.** Сернокислые и мышьяковистые минералы дают налеты непосредственно при прокаливании. Другие минералы предварительно смешивают с тройным количеством соды (табл. 3).

**Получение королька металла.** При сплавлении с содой в восстановительном конусе выплавляются корольки металлов — Pb, Ag, Cu, труднее Sn и Bi.

При сплавлении порошка минерала с содой образуется сульфид натрия Na<sub>2</sub>S (реакция на серу), к-рый при взаимодействии с серебряной или никелевой пластинкой образует темное пятно. Для определения Al и Mg сильно прокаленный осколок минерала смачивают слабым р-ром Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. После дополнительного прокаливания в окислительном пламени Al узнают по появлению синей окраски (тенарова синь), Mg — по бледно-розовой. Наличие воды устанавливается в закрытой трубке, где на холодных стенках конденсируется влага. Присутствие Fe в минерале устанавливается при прокаливании пробы в восстановительном пламени — по остывании она становится магнитной.

**Лит.**: Зильберминц В. А., Руководство и таблицы для определения минералов, 3 изд., М.—Л., 1936; Пилипенко П. П., Калинин П. В., Определитель минералов при помощи паяльной трубки, М.—Л., 1947; Разумовский Н. К., Определение минералов по наружному виду при помощи паяльной трубки, М.—Л.—Новосибирск, 1933; Смольянинов Н. А., Практическое руководство по минералогии, М.—Л., 1948; Repfield S. L., Manual of determinative mineralogy with an introduction on blowpipe analysis, N. Y., 1926.

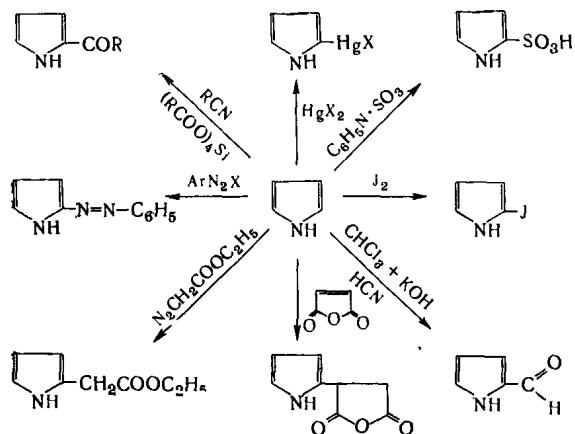
М. Д. Дорфман.

**ПИРРОЛ** (имидол) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, мол. в. 67,09 — пятичленное гетероциклич. соединение, обладающее слабо выраженным ароматич. характером. П. является электронным аналогом бензола, содержащим соизреженную систему бЛ-электронов («ароматический сексктет»), состоящую из 4 л-электронов, четырех атомов углерода и 2p-электронов неподеленной пары азота. П. является родоначальником большой группы природных соединений, имеющих большое биологич. значение, к его производным относятся: красящее вещество крови — гемиг; зеленое вещество высших растений — хлорофилл; основное вещество индиго — индиан; много важных алкалоидов — никотин, атропин, кокаин; аминокислоты — пролин, оксипролин, триптофан и т. д.

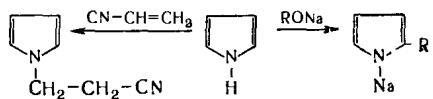
П. — бесцветная жидкость, по запаху напоминающая хлороформ; т. пл. — 18,5°; т. кип. 130,05°;



$d_4^{20}$  0,9698;  $n_D^{15}$  1,5116; теплота сгорания ( $V$ -const) 565,6 ккал/моль, т. всп.  $39^\circ$ , дипольный момент  $1,85 D$ ; азеотроп с этиленбромидом, т. кип.  $26,5^\circ$ , содержит 33% П.—с диэтилкарбонатом, т. кип.  $131,6^\circ$  (содержит 44% П.). П. умеренно растворим в воде (6 г в 100 г воды при  $25^\circ$ ), смешивается во всех отношениях с жидким аммиаком, эфиром, спиртом и большинством органич. растворителей. На воздухе П. темнеет и постепенно осмоляется. П. почти полностью лишен основных свойств; при взаимодействии с кислотами он осмоляется, что, видимо, связано с изменением ароматич. системы путем передачи неподеленной пары электронов азота протону; при продолжительном действии кислот образуется красное аморфное вещество, нерастворимое ни в щелочах, ни в кислотах, названное красным пирролом. В безводном эфире из П. и  $HCl$  образуется солянокислый трипиррол. При окислении перманганатом П. превращается в имид малеиновой к-ты, при восстановлении — в  $\Delta^8$ -пирролин и пирролидин; при обработке водой и сероводородом в газовой фазе над окисью алюминия — в фуран и тиофен. Не проявляя, по существу, свойств диена, П. обладает свойствами ароматич. системы. Так, он вступает во многие реакции электрофильного замещения (напоминая при этом фенол): П. сульфируется при действии пиридинсульфотриоксида, галогенируется, меркурируется; при взаимодействии с хлороформом и щелочью или синильной к-той образует  $\alpha$ -пирролальдегид; при взаимодействии с нитрилами, ангидридами, хлорангидридами карбоновых к-т и тетраацилоксисилацами дает ацилпирролы; вступает в реакцию азосочетания с ароматич. солями диазазния (алифатич. диазосоединения вступают в реакцию с образованием С-замещенных пирролов); реагирует с малеиновым ангидридом по типу заместительного присоединения и т. д.

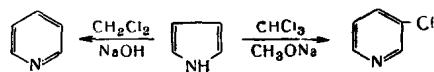


П. легко цианетилируется; при взаимодействии с алкоголятом натрия при нагревании образует N-натриевое производное *a*-алкилпиррола:



Таким путем можно постепенно заменить радикалами все четыре атома водорода пиррольного ядра, находящиеся при атомах углерода. При взаимодействии с трифенилметилом П. превращается в 2,5-бис-трифенилметил-2,5-дизондропиррол. При взаимодействии с иодистым метиленом и щелочью П. превра-

щается в пиридин, при взаимодействии с хлороформом и спиртовой щелочью — в  $\beta$ -хлорциридин:



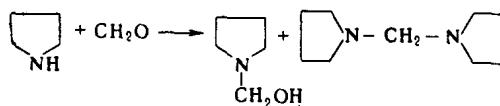
П. медленно гидролизуется в щелочной среде, в присутствии гидроксиламина реакция идет быстро и образуется диоксим янтарного альдегида. При взаимодействии с металлами (в нек-рых случаях со щелочными) или магнийорганич. соединениями атом водорода П., стоящий у азота, замещается на металл; металлич. производное П. легко вступает в реакции алкилирования, ацилирования и карбонизации по азоту (см. *Пиррол-калий*).

Качественные реакции: пары П. окрашивают сосновую лучину, смоченную соляной к-той, в красный цвет; в солянокислом р-ре П. дает красную окраску с *n*-диметиламинобензальдегидом; в водном растворе — фиолетовую окраску с двуокисью селена и сианий осадок с изатином. П. идентифицируют по его комплексу с хлорной ртутью, т. пл. 143°.

П. выделяют из кам.-уг. смолы и из продуктов сухой перегонки протеинов; получают нагреванием аммониевой соли слизевой или сахарной к-ты, действием амиака на янтарный альдегид, пропусканием амиака и ацетилена через прокаленную трубку, дегидрированием пирролидина и пирролина, каталич. аммонолизом фурана и тиофена, взаимодействием ацетилена с формальдегидом и амиаком. П. используют для получения пирролидина, необходимого при синтезе нек-рых фармацевтич. препаратов, тетраиодпиррола (иодола), применяющегося в качестве дезинфицирующего средства и др. целей. П. выделен впервые в 1834 Рунге.

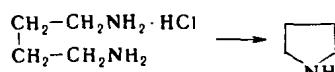
Выделен впервые в 1934 г. Г. Г. Фишером, Г. Ортом, Г. Химия пиррола, пер. с нем., т. 1, Л., 1937; Корвин А., в сб.: Гетерополиклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 219. Э. Е. Нифантьева.

**ПИРРОЛИДИН** (тетрагидропиррол, тетраметиленимин)  $C_4H_9N$ , мол. вес 71,12 — бесцветная сильно дымящая на воздухе жидкость с острым аммиачным запахом; т. кип.  $87-88^\circ$ ;  $H_2C-\overset{CH_2}{C}-CH_2$ ,  $d_{4}^{20} 0,8576$ ,  $\pi_D^{20} 1,4428$ ; растворим в воде  $H_2C-\overset{CH_2}{C}-NH$  и большинстве органич. растворителей. Производные П.: пикрат, т. пл.  $113^\circ$ ; хлоргидрат, т. пл.  $206-208^\circ$ . П. является сильным основанием, константа диссоциации  $K=1,3 \cdot 10^{-5}$ . При катализич. дегидрировании П. превращается в *пиррол*, при окислении хромовой кислотой — в  $\gamma$ -аминомасляную к-ту. П. алкилируется к азоту при действии спиртов и галогеналкилов; с формальдегидом дает  $N$ -оксиметилпирролидин и  $N$ ,  $N'$ -метилендипирролидин;



вступает в другие реакции, характерные для вторичных аминов.

Получают П. восстановлением пиррола, пирролина или сукцинимина, при аммонолизе 1,4-дигалогенобутанов и тетрагидрофурана и при нагревании солянокислого пурпуресцина:



П. обнаружен в небольшом количестве в опии. В пром-сти П. используют как сырье для синтеза фармацевтич. препаратов. В лаборатории П. чаще всего применяют при  $\alpha$ -алкилировании кетонов по Сторку;