

Кнунянц И.Л.

Краткая химическая энциклопедия. Том 4

Статьи от "Пиromеталлургия" до С

УДК 54
ББК 24
К53

К53 **Кнунянц И.Л.**
Краткая химическая энциклопедия. Том 4: Статьи от "Пирометаллургия" до С / Кнунянц 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 CO_2 , а последняя, реагируя с твердым углеродом, вновь регенерирует CO. Т. обр. система $\text{CO}-\text{CO}_2$ служит переносчиком углерода через газовую фазу. До начала плавления твердые окислы восстанавливаются преимущественно окисью углерода: поверхность контакта их с твердым восстановителем невелика. В расплавах окислы восстанавливаются и твердым углеродом. Избирательность восстановления зависит от средства металлов к кислороду (рис. 2), активностей в металлической и шлаковой фазах и отношения парциальных давлений CO и CO_2 в газах. Отношение концентраций какого-либо металла в металл. и шлаковой фазах можно выразить следующим общим ур-нием:

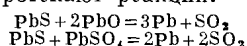
$$K = \frac{[\text{Me}]_{\text{спл}}}{(\text{MeO})_{\text{шл}}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{[\text{Me}]_{\text{спл}}}{(\text{MeO})_{\text{шл}}} = K \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

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 разн. степени восстановления окислов из шлака и получают разные по составу переплавные или литейные чугуны:

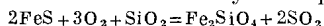
	Si, %	Mn, %
Мартеновский	0,3—1,5	1,5—3,51
Бессемеровский	0,9—2,0	0,6—1,5
Томасовский	0,2—0,6	1,8—1,3
Литейный	1,25—4,25	0,5—1,3

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

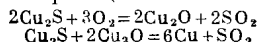
Свинцовую и оловянную восстановительные плавки проводят так, чтобы максимально восстановить свинец или олово, а железо перевести в шлак в виде FeO. Восстановительная плавка на возгон (фьюминг-процесс) основана на восстановлении и испарении свинца, цинка, кадмия или сульфида и окиси олова при продувке жидкого шлака смесью воздуха с угольной пылью. Пары металлов и их соединений уносятся газами, частично при этом окисляясь, а затем улавливаются в виде твердых пылевых возгонов пылеуловителями. Нек-рые металлы могут быть получены т. н. реакционной 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 PbO и 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., UF_4 восстанавливают до металла кальцием или магнием (см. *Металлотермия*). Получение металлов из солевых расплавов в результате восстановления электролизом при темп-ре выше точки плавления металла представляет электролитическую плавку. Напр., алюминий получают электролизом из раствора его окиси в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , где Al_2O_3 при темп-ре ок. 950° диссоциирует на ионы Al^{3+} и AlO_3^{3-} . На угольной подине электролитной ванны, служащей катодом, ионы Al^{3+} восстанавливаются до металла и образуют слой жидкого алюминия, а анион AlO_3^{3-} разряжается на угольном аноде: $2\text{AlO}_3^{3-} - 6e = \text{Al}_2\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$. Жидкий алюминий (плотн. 2,3) легко расслаивается с жидким электролитом (плотн. 2,03). Магний восстанавливают электролизом из расплавов, содержащих MgCl_2 , CaCl_2 , KCl , NaCl при темп-ре ок. 700°. Металл всплывает 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: SiO_2 , Al_2O_3 и CaO , последняя вводится с флюсом — известняком. Шлакование в цветной металлургии требует перевода в шлак железа, поэтому главные компоненты шлаков здесь — FeO , SiO_2 и CaO ; помимо известняка или извести, флюсами служат также кварциты, реже железные и марганцовые 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 определяет темп-ру плавки. Для рафинирования сравнительно легкоплавких металлов, напр. свинца (т. пл. 327°), олова (т. пл. 232°), цинка (т. пл. 419°), проводится ликвация примесей с охлаждением перегретого жидкого металла; кристаллы, содержащие примеси, всплывают или тонут, их удаляют шумовками в виде продукта, называемого съемами или шликерами. Напр., на поверхность свинца, загрязненного медью, при темп-ре ок. 330° всплывают кристаллы твердого раствора Cu—Pb, содержание меди в металле

удаётся понизить до 0,1%. Цинк, содержащий примеси свинца и железа, при темп-ре ок. 420° раславляется: 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 FeZn_2 и FeZn . Нек-рые примеси удаляются добавками реагентов, дающих труднорастворимые соединения. Напр., для удаления малых количеств меди из олова или свинца в жидкий металл вводят элементарную серу, образующую Cu_2S , к-рая всплывает на поверхность ванны и удаляется в виде сгустков. Ликвационная зона 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° кипят Hg , Cd , K , As , Na , Rb , Cs , Zn . Точки кипения в пределах от 1000° до 1500° имеют: Eu , Y , Ca , Li , Mg , Ra , Sr , Sb , Ti . 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 Hg , Cd , As и Zn . Дистилляцией (возгонкой) в виде окислов получают и рафинируют трехокись мышьяка и молибденовый ангидрид. Высокие давления паров As_2O_3 и 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 кремнием или ферросилицием при темп-ре 1170° и остаточном давлении ок. 0,03 мм рт. ст. 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 тетрагалогениды 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 получают 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 удаётся снизить разбрызгиванием в конденсаторе жидкости, растворяющей дистиллируемое вещество (это и ускоряет конденсацию). Напр., при конденсации паров цинка, разбавленных газами, в конденсаторе иногда разбрызгивают цинк или свинец. В последнем случае получают сплав цинка со свинцом, из к-рого

затем извлекают цинк ликвацией, а свинец оборачивают.

Дистилляция с использованием химических 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° и 500—550° летучие TiI_2 и TiI_4 . Пары иодидов в том же аппарате разлагают на проволоке из чистого титана, накаливаемой электрич. током до 1300—1400°, в результате чего на тонкой титановой проволоке (керне) наращивают кристаллы титана высокой чистоты и получают прутки рафинированного титана. Пары иода возвращаются в зону иодирования. Подобно этому рафинируют цирконий. Алюминий хлорируют при темп-ре 1000—1050° и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. парами AlCl_3 , получая летучий субхлорид AlCl . Последний в более холодной части аппарата диспропорционирует при темп-ре 700—800°: $3\text{AlCl}_{\text{газ}} \rightarrow 2\text{Al}_{\text{ж}} + \text{AlCl}_{\text{газ}}$. Никель превращают действием CO в летучий карбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$, под давлением 250 ат, при темп-ре 250°. Пары карбонила конденсируют и очищают от примесей дистилляцией, а затем вновь испаряют и разлагают при атмосферном давлении и 320°, получая чистый порошок никеля и обратную окись углерода. Аналогичный процесс применяют для получения чистого порошкообразного железа.

Металлургические печи — главный вид аппаратуры, применяемой в П. По технологич. назначению металлургич. печи

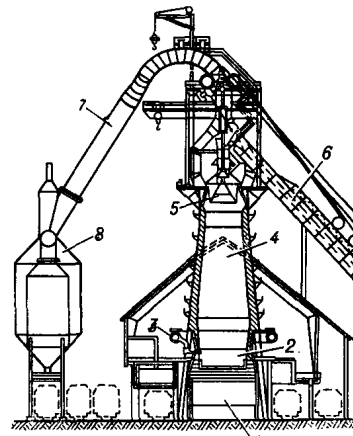


Рис. 3. Доменная печь: 1 — фундамент печи; 2 — горн; 3 — фурмы для вдувания горячего воздуха; 4 — шахта; 5 — загрузочное устройство; 6 — наклонный подвешиватель для руды, флюса и кокса; 7 — газоход; 8 — пылеуловитель.

яются по форме печного пространства и способам обогрева, к ним относятся шахтные, пламенные печи, конвертеры и электрические печи. Плавильные шахтные 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-ру в доменной печи, был введен Дж. Нилсоном 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-

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

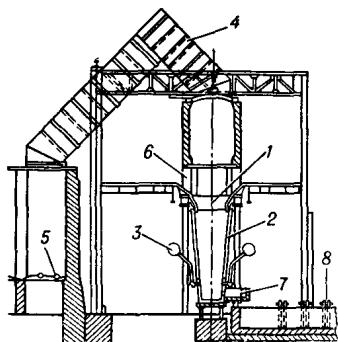


Рис. 4. Шахтная печь для плавки медных руд на штейн: 1 — печь; 2 — кессоны; 3 — фурмы для вдувания воздуха; 4 — газоход; 5 — пылевая камера; 6 — загрузочное окно; 7 — выпускной желоб; 8 — передний горн.

ле над ванной. Пламенные печи отопляют 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. теперь 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-

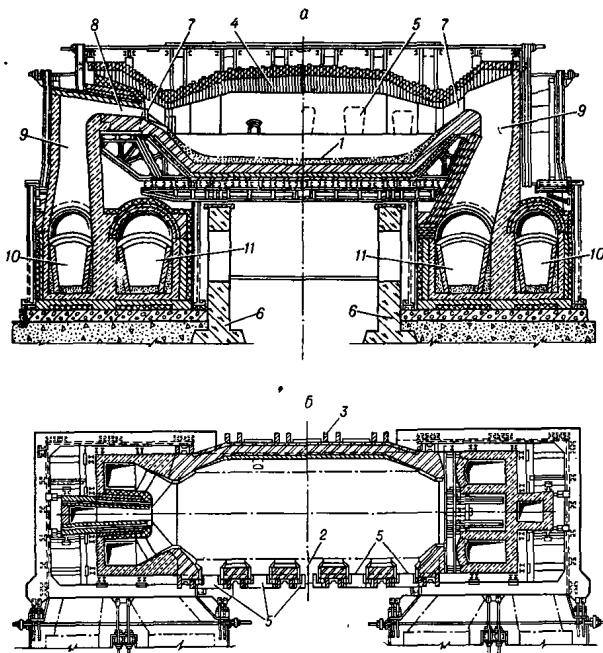


Рис. 5. Разрез (а) и план (б) мартеновской печи: 1 — подпечи; 2 — передняя стенка; 3 — задняя стенка; 4 — свод; 5 — загрузочные окна; 6 — бетонные опоры; 7 — воздушный канал головки; 8 — газовый канал; 9 — вертикальные каналы; 10 — шлаковики газового генератора; 11 — шлаковики воздушного генератора.

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 при-месей при продувке расплавов воздухом или смесью его с кислородом.

Конвертер для получения стали из чугуна был сконструирован Бессмером (Англия в 1854—56) (рис. 6). Томас (1878), заменив кварцевую футеровку бессмеровского конвертера доломитовой, сделал его пригодным для переработки чугунов, богатых фосфором. Русский инженер В. А. Семенников впервые (1866) применил конвертер для переработки медных штей-

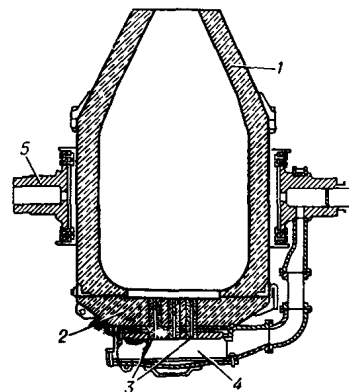


Рис. 6. Схема бессмеровского конвертера: 1 — корпус; 2 — днище; 3 — фурмы; 4 — воздушная коробка; 5 — цапфы для поворота конвертера при заливке и выпуске металла.

нов на медь. Этот способ был описан в 1870 А. Иоссо и Н. Лалетиним. 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.

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 кратко тем. Дуга возникает между электродами и электропроводной шихтой. После образования и накопления шлака электроды погружают в шлак и далее печь обогревается джоулевым 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 легкоокисляемых 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 механич. перегребанием (рис. 7), где

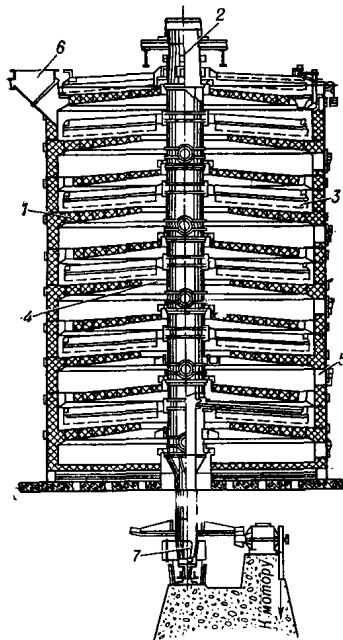


Рис. 7. Многоподовая механическая обжигательная печь: 1 — поды; 2 — вал; 3 — гребки; 4 — отверстия для передачи огарка с пода на под; 5 — окна для поступления воздуха; 6 — газоход; 7 — редуктор для вращения вала.

Темп-ра поддерживается 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 приводит

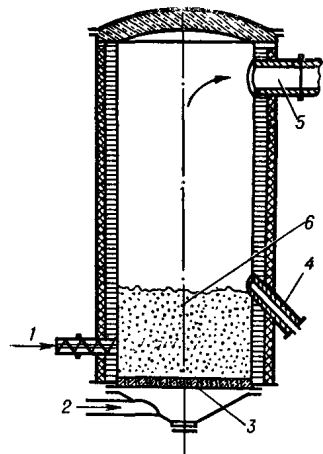


Рис. 8. Схема печи для обжига сульфидов в кипящем слое: 1 — питатель; 2 — подача воздуха; 3 — дырчатый под; 4 — выпуск огарка; 5 — газоход; 6 — кипящий слой.

Пыль улавливают пылеуловителями и частично оборачивают. 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, вельцевание) 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, наз. также 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),

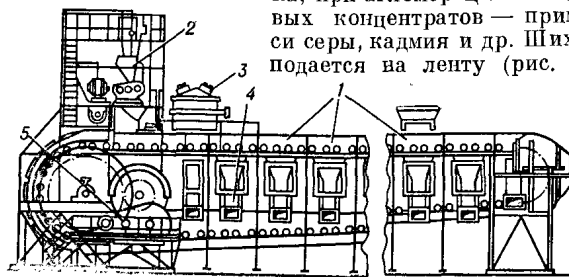


Рис. 9. Схема спекательной машины: 1 — тележки; 2 — загрузочное устройство; 3 — зажигатель; 4 — камеры всасывания; 5 — привод.

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 опираживается и механизмом возвращается на начало ленты. Спекательными машинами оборудованы агломерационные фабрики заводов черной металлургии и печи заводов цветной металлургии.

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

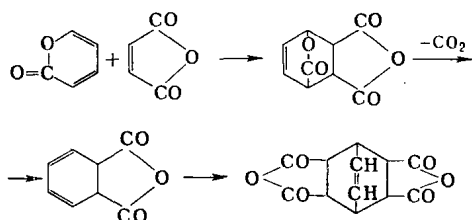
Лит.: Севрюков Н. Н., Кузьмин Б. А., Челышев Е. В., Общая металлургия, 2 изд., М., 1962; Основы металлургии, под ред. Н. С. Грейзера [и др.], т. 2—3, М., 1962—63; Tafel V., Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd 2, Lpz., 1953; Павлов М. А., Металлургия чугуна, ч. 1—2, М., 1948—49; Морозов А. Н., Современный мартеновский процесс, Свердловск, 1961; Вольский А. Н., Теория металлургических процессов, ч. 1, М.—Л., 1935; Ростовцев С. Т., Теория металлургических процессов, М., 1956; Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical ther-

metchemistry, 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; Мессерон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Беляев А. Н., Металлургия легких металлов, 4 изд., М., 1954.

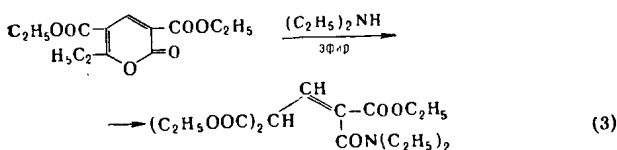
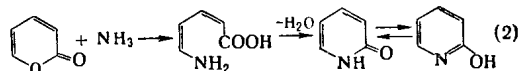
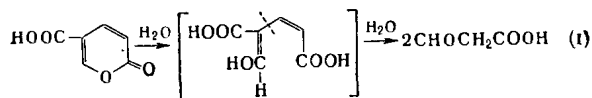
Н. Н. Северюков.

ПИРОНЫ (кетопираны, оксопираны). Простейшими П. являются α -П. (I) и γ -П. (II), $C_5H_4O_2$, мол. в. 96,08 α -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. γ -П. (4-кетопиран, 4-пирон) — бесцветные кристаллы; т. пл. 31—32°; т. кип. 215°/742 мм, 101—102°/17 мм, 88,5°/7 мм; хорошо растворим в воде, раствор имеет нейтральную реакцию.

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

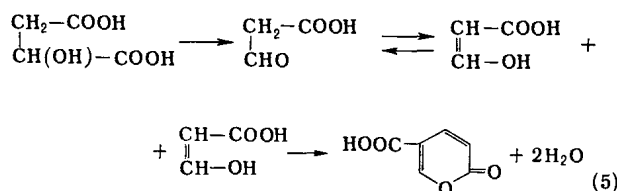
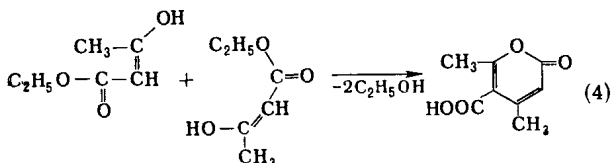


Будучи фактически циклич. δ -лактонами, α -П. легко гидролизуются, особенно в присутствии щелочей (1). С водным р-ром аммиака α -П. образуют 2 пиридоны (2). Первичные амины реагируют аналогично, вторичные — с образованием амидов соответствующих к-т (3).

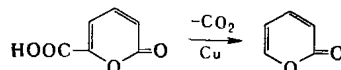


Каталитически возбужденным водородом α -П. восстанавливаются в насыщенные δ -лактоны (иногда восстановление сопровождается расщеплением цикла).

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

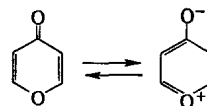


Собственно α -П. (кумалин) получают пиролизом ртутной (закипной) соли кумалиновой к-ты или (еще лучше) декарбосилированием 2-пирон-6-карбоновой к-ты в присутствии свежевосстановленной меди:

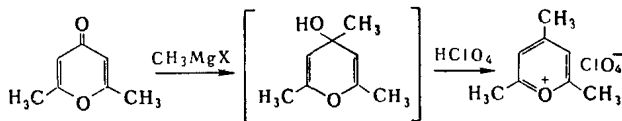


Некоторые замещенные α -П. встречаются в природе; т. напр., применяемый в медицине кавалин (4-метокси-5,6-дигидро-6-стирил- α -пирон), стероиды с α -П. в боковой цепи, возбуждающие сердечную деятельность, и т. д. Гораздо большее значение имеют бензо- α -пирон (кумарин), дибензо- α -пирон и их производные.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

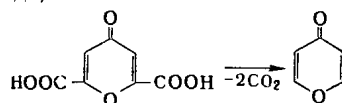
Свойства γ -П. и его многочисленных производных изучены более полно (см., напр., Диметилпирон). γ -П. являются слабыми основаниями, образуют легко гидролизующиеся соли, напр. $C_5H_4O_2 \cdot HCl$, т. пл. 139°, $C_5H_4O_2 \cdot HO(C_6H_5)(NO_2)_2$, т. пл. 129°C. γ -П. так же, как и α -П., легко расщепляются щелочами по C—O-связи (напр. γ -П. с холодным NaOH дает динатриевую соль диформилацетона), реагируют с NH_3 и первичными аминами с образованием γ -пиридонов. сравнительно легко восстанавливаются в соответствующие тетрагидро- γ -пираны и т. д. CO-группа в γ -П. благодаря сопряжению с двумя C—C-связями имеет менее электрофильный характер, чем обычная карбонильная группа; так, γ -П., как правило, не образуют оксимов и фенилгидразонов. Такая пассивность может быть объяснена, если представить молекулу γ -П. в виде биполярного иона:



Своеобразным свойством γ -П. является способность к образованию солей дирилия (пироксония):



Способы получения γ -П. и α -П. сходны. Так, γ -П. может быть получен пиролизом (в присутствии порошкообразной меди) хелидоновой к-ты:

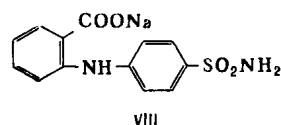
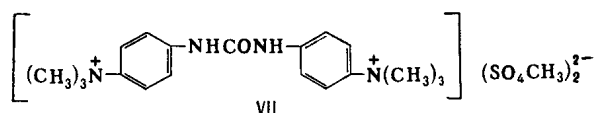
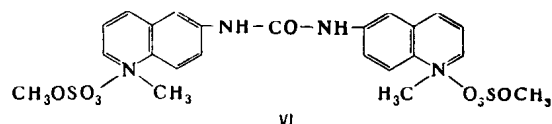
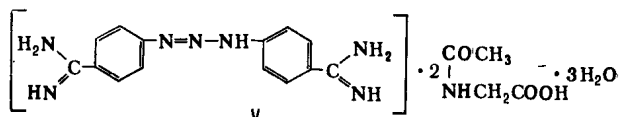
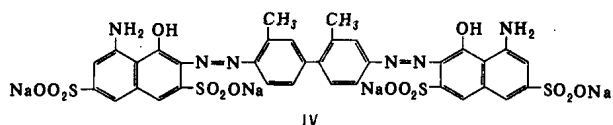
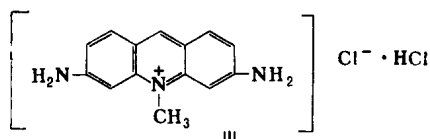
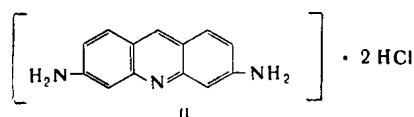
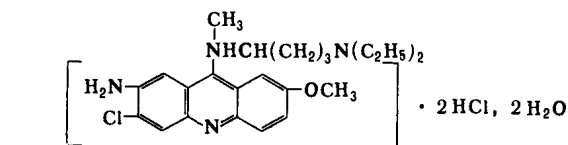


Производные γ -П. широко распространены в природе. Кроме хелидоновой и меконовой к-т, известны: койевая к-та (5-окси-2-оксиметил- γ -пирон), мальтол (3-окси-2-метил- γ -пирон), патулин и др. (см. также Хромы, Флавоны, Ксантон).

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.

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

ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА (2-фуранкарбоновая, α-фуранкарбоновая кислота) $C_5H_4O_3$, мол. в. 112,08 — бесцветные кристаллы; т. пл. 132°; т. кип. 230—232°/760 мм, 141—144°/20 мм; растворима в спирте,



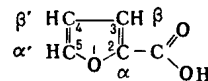
Название, синонимы, рациональное название	Вруто формула, мол. вес	Внешний вид, т. пл., растворимость
Аминоакрихин ^a (I), хлоргидрат-2-метокси-6-хлор-7-амино-9-σ-диэтил-амино-α-метил-бутиламиноакридина	$C_{28}H_{37}O_3N_4Cl_3$, 523,5	Оранжево-желтый порошок, т. пл. 260—262°; легко растворим в воде, р-ры устойчивы при кипячении и нагревании в автоклаве
Флавакридин ^b (триафлавин; акрифлавин), смесь дихлоргидрата 3,6-диаминоакридина (II) и солянокислого 3,6-диамино-10-метилакридиния (III)	Смесь: (II) $C_{13}H_{13}N_3Cl_2$, 282,18 и (III) $C_{14}H_{15}N_3Cl_2$, 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 ^b (V), диацетурат ди-(4-амидинофенил)-триазена	$C_{22}H_{25}O_3N_9$, 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 ^b (VI) N,N'-ди-(метилсульфометилат)-6,6-дихинолид-(6)-мочевины	$C_{21}H_{26}N_4O_6S_2$, 590,63	Зеленовато-желтый порошок; водные р-ры имеют кислую реакцию и обладают горько-кислым вкусом; легко растворим в воде и кипящем спирте, трудно — в холодном спирте, нерастворим в эфире, бензоле и хлороформе
Трипасин ^b (IV) (трипанблау, трипановый голубой), тетранатриевая соль бис-азо-орто-толидина-1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты	$C_{31}H_{24}O_{11}N_6S_4Na_4$, 960,8	Темно-синий гигроскопичный порошок, при растворении в воде окрашивает ее в фиолетовый цвет
Гемоспоридин ^c (VII), метилсульфометилат N,N'-ди-(4-диметиламинофенил)-мочевины	$C_{21}H_{30}O_4N_4S_2$, 550,3	Бесцветные кристаллы, т. пл. 215°; хорошо растворим в воде, плохо — в спирте, эфире и бензоле
Альбаргин ^d (соединение желатозы с нитратом серебра, содержащее 15% Ag)	—	Светло-желтый, рыхлый блестящий порошок, легко растворим в воде
Тиарген ^e , пентагидросульфатаргентат натрия	$Na_5[Ag(S_2O_3)_5]$, мол. в. 875,5	Белый кристаллич. порошок, солоно-горького вкуса, легко растворим в воде
Сульфантрол ^ж (VIII), натриевая соль сульфаниламидаортобензойной кислоты	$C_{13}H_{11}O_4N_2SNa$, мол. в. 314,2	Белый кристаллич. порошок, горького вкуса, легко растворим в воде

Применяются: ^a При тейлерозе и трихомонозе крупного рогатого скота. ^b При гемоспоринозах с.-х. животных. ^c При пироплазмозе лошадей, крупного и мелкого рогатого скота. ^d При пироплазмозе лошадей и пироплазмозе и бабезиозе крупного и мелкого рогатого скота. ^e При бабезиозе крупного рогатого скота. ^ж При нуталиозе лошадей.

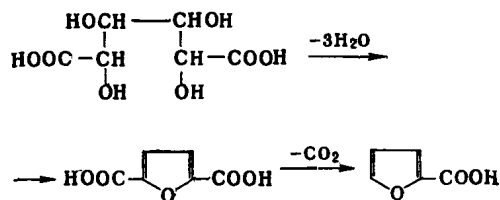
зиты назывались пироплазмами, позднее — гемоспоридами; в зарубежной литературе — бабезиозами). Основные П. п., применяемые в ветеринарной практике, приведены в таблице.

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

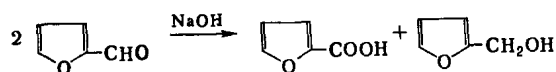
эфире. Растворимость П. к. в воде (г/100 мл): 3,6 (20°), 13,5 (45°); константа диссоциации $K_{25}=7,1 \cdot 10^{-4}$; при осторожном нагревании выше 100° сублимируется, при быстрой перегонке разлагается на фуран и CO_2 (при 275° количественно); в безводной среде



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



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



П. к. используют как бактерицид и для произ-ва ее эфиров, применяемых в парфюмерной пром-сти. Каталитич. декарбоксилирование П. к. (Cu, CuSO₄) является лучшим способом получения *фурана*.

ПИРОТЕХНИКА — отрасль техники, связанная с производством и применением осветительных, сигнальных, зажигательных, дымовых и др. видов пиротехнических 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., NH_4Cl), к-рые, охлаждаясь в атмосфере, образуют дым. В соответствии с этим П. с. делятся на след. категории:

П л а м е н 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 дистанционных трубках и взрывателях.

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

Основной 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 вяламенных 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. изделий осуществляют при помощи специальных воспламенительных составов, дымного пороха, стопина или огнепроводного шнура.

Большинство пиротехнических 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-взрывчаточные 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 транспорте; дымовые составы для окуливания растений, при киносьемках 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.

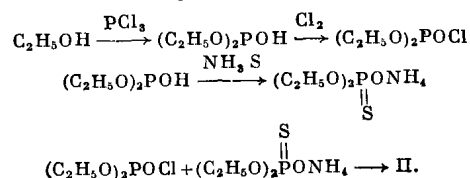
Лит.: Шидловский А. А., Основы пиротехники, 3 изд., М., 1964; Вейдер Ю. И., Лучинский Г. П. Маскирующие дымы, М.—Л., 1947; Гейдон А., Спектроскопия и теория горения, пер. с англ., М., 1950; Азрозови в сельском хозяйстве, под ред. А. Г. Амелина [и др.], М., 1956; Исследования при высоких температурах, пер. с англ., под ред. В. А. Кириллина, А. С. Шейнлипа, М., 1932 (Тр. Междунароод. симпозиума); Ellern H., Modern pyrotechnics. Fundamentals of applied physical pyrochemistry, N. Y., 1961.

А. А. Шидловский.

ПИРОФОС (фосарбин, тетраэтиловый эфир моноэтилового пирофосфорной 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. 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. HCl и прибавляют р-р BaCl_2 ; выпадает белый осадок BaSO_4 . Для количественного определения навеску П. нагревают со смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 ; после охлаждения и разбавления водой количественно осаждают фосфор прибавлением молибдата аммония.

П. может быть получен след. образом:

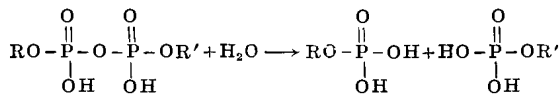


П. обладает антихолинэстеразным и миотич. действием; применяют для понижения внутриглазного давления, лечения больных с первичной и вторичной глаукомой, достижения длительного миотич. эффекта, а также для ослабления действия на глаз атропина.

Лит.: М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Химия и применение фосфорорганических соединений, [под ред. А. Е. Арбузова], М., 1957.

В. А. Засосов.

ПИРОФОСФАТАЗЫ — 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. *нуклеозидов*.

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

Из числа ферментов, расщепляющих пирофосфатную связь в неорганич. соединениях, наиболее важной является п и р о ф о с ф а т - ф о с ф о г и д р о л а з а (тривиальное 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 pH (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 Mg^{2+} , к-рый, по-видимому, соединяется не с ферментом, а с пирофосфатом; т. о. истинным субстратом является не свободный пирофосфат, а ион $(\text{MgP}_2\text{O}_6)^{2-}$. 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 изотэлектрич. точкой pI 4,75. Водные р-ры фермента устойчивы на холоду в интервале pH 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 Mg^{2+} . Формальдегид, Ca^{2+} , Cu^{2+} , NaF и аллоксан подавляют ферментативную активность. В оптимальных условиях (40°, pH 7,0, концентрация пирофосфата $3\text{--}4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Mg}^{2+} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) 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 *аденозинтрифосфатазы* (систематическое название АТФ-фосфогидролазы, шифр 3.6.1.3), в частности АТФ-фосфогидролаза, активируемая Ca^{2+} (*миозин*), принимающая непосредственное участие в акте мышечного сокращения. К этой же группе относится д и н у к л е о т и д - н у к л е о т и д о г и д р о л а з а (тривиальное 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.: Д и к с о н М., У э б б 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. Спиричев.

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 окрашивают 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. СО, а также С, Н и H_2O ; 3) наружный высокотемпературный (окислительный) состоит из продуктов полного сгорания и избытка кислорода. При помощи паяльной трубки воздух, вдуваемый в пламя, усиливает горение и реакционная 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.

О к р а с к а п е р л о в. Прозрачное стекло буры или фосфорной соли, получаемое в петле платиновой проволоки, при прокаливании растворяет в себе окислы металлов, окрашивающих стекла в определенные цвета (табл. 1). Буря 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 бурь		Элемент	Перлы фосфорной соли	
	окислительный конус	восстановительный конус		окислительный конус	восстановительный конус
Mn	Фиолетовый	Бесцветный	W	Бесцветный	Голубой
Cr	Зеленый	Зеленый	Mo	Бледный, желтовато-зеленый	Зеленый
Co	Синий	Синий	V	Желтый	Зеленый
Cu	Голубой	Непрозрачный медно-красный*	U	Бледно-зеленовато-желтый	Зеленый
Ni	Красновато-бурый	Серый	Ti	Бесцветный	Фиолетовый
Fe	Светло-желтый	Зеленовато-желтый, бутылоч-но-зеленый			

* При большой присадке минерала.

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

Таблица 2. Окраска пламени

Элемент	Цвет пламени	Элемент (соединение)	Цвет пламени
Na	Желтый	B	Зеленый
K	Фиолетовый	P	Зеленовато-голубой
Ca	Розовато-красный	CuO	Зеленый
Sr	Красный	Cu ₂ O	Зеленый
Li	Темно-красный	CuCl ₂	Лазуревый
Ba	Бледно-зеленый		

Таблица 3. Налеты на угле

Элемент	Цвет и состав налета	Свойства налета
As	Белый, As ₂ O ₃	Очень летучий. Ложится далеко от пробы. При получении налета чувствуется чесночный запах
Sb	Белый, Sb ₂ O ₃	Плотный, густой. Ложится близко от нагреваемой пробы. При получении налета образуется густой дым
Pb	а) Зеленовато-желтый до белого, PbO б) Желтовато-зеленый, PbJ ₂	Плотный. Ложится близко от пробы Налет получается, если свинец-содержащий минерал нагреть на угле со смесью KJ+S
Bi	а) Желтовато-белый б) Бархатно-красный	Очень похож на PbO Получается со смесью KJ+S
Zn	а) Белый, ZnO б) Зеленый (Zn, Co) O (ринманова зелень)	Ложится близко от пробы Получается, если белый налет ZnO осторожно смочить каплей слабого раствора Co(NO ₃) ₂ и сырое пятно прокалывать в окислительном конусе пламени
Sn	Белый, SnO ₂	Налет, смоченный раствором Co(NO ₃) ₂ и прокаленный в окислительном конусе, приобретает голубовато-зеленую окраску

для наблюдения окраски применяют синее кобальтовое 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 узке платиновой проволоки борсодержащих минералов со смесью Турнера (1 часть CaF₂+4 части KHSO₄). Различие окраски пламени для кислородных соединений меди и CuCl₂ позволяет устанавливать хлор в минералах; при добавлении к перлу бурь 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.

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

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

При сплавлении порошка минерала с содой образуется сульфид натрия Na₂S (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(NO₃)₂. После дополнительного прокалывания 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.: Зильберманц 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 и при помощи паяльной трубки, М.—Л.—Новосибирск, 1933; Смольянинов Н. А., Практическое руководство по минералогии, М.—Л., 1948; Penfield S. L., Manual of determinative mineralogy with an introduction on blowpipe analysis, N. Y., 1926.

М. Д. Дорфман.

ПИРРОЛ (имидол) C₄H₅N, мол. в. 67,09 — пятичленное гетероциклич. соединение, обладающее слабо выраженным ароматич. характером. П. является электронным аналогом бензола, содержащим сопряженную систему 6π-электронов («ароматический секстет»), состоящую из 4 π-электронов, четырех атомов углерода и 2p-электронов неподделенной пары азота. П. является родоначальником большой группы природных соединений, имеющих большое биол. значение, к его производным относятся: красящее вещество крови — гемин; зеленое вещество высших растений — хлорофилл; основное вещество индиго — индиан; много важных алкалоидов — никотин, атропин, кокаин; аминокислоты — пролин, оксипролин, триптофан и т. д.

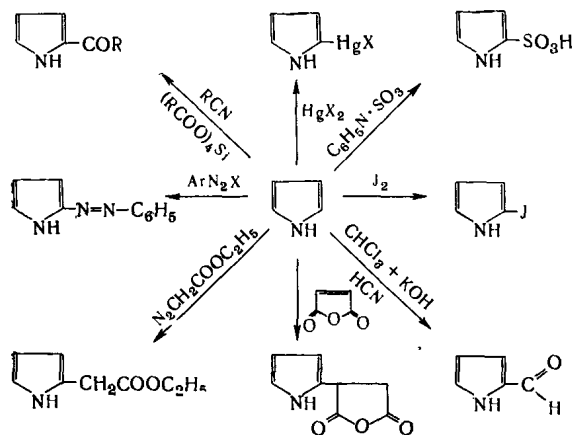
П. — бесцветная жидкость, по запаху напоминающая хлороформ; т. пл. — 18,5°; т. кип. 130,05°.



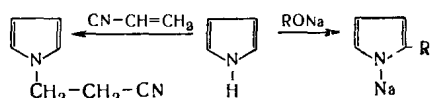
или



d_4^{20} 0,9698; n_D^{15} 1,5116; теплота сгорания (V -const) 565,6 ккал/моль, т. всп. 39°, дипольный момент 1,85 D; азеотроп с этиленбромидом, т. кип. 26,5°, содержит 33% П.—с диэтилкарбонатом, т. кип. 131,6° (содержит 44% П.). П. умеренно растворим в воде (6 г в 100 г воды при 25°), 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 Δ^2 -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. сульфировается при действии пирдинсульфотриоксида, галогенируется, меркурируется; при взаимодействии с хлороформом и щелочью или синильной к-той образует α -пирролальдегид; при взаимодействии с нитрилами, ангидридами, хлорангидридами карбоновых к-т и тетраацетилсиланами дает ацилпирролы; вступает в реакцию азосочетания с ароматич. солями диазония (алифатич. диазосоединения вступают в реакцию с образованием С-замещенных пирролов); реагирует с малеиновым ангидридом по типу заместительного присоединения и т. д.

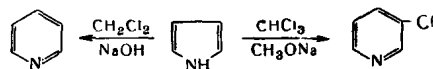


П. легко цианэтилируется; при взаимодействии с алкоголятом натрия при нагревании образует N-натриевое производное α -алкилпиррола:



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-дигидропиррол. При взаимодействии с иодистым метилом и щелочью П. превра-

щается в пиридин, при взаимодействии с хлороформом и спиртовой щелочью — в β -хлорпиридин:



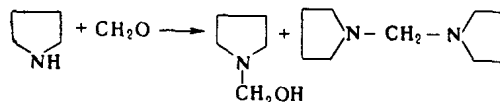
П. медленно гидролизуеться в щелочной среде, в присутствии гидроксилamina реакция идет быстро и образуется диоксим янтарного альдегида. При взаимодействии с металлами (в нек-рых случаях со щелочами) или магниорганич. соединениями атом водорода П., стоящий у азота, замещается на металл; металлч. производное 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 синий 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 слизиной или сахарной к-ты, действием аммиака на янтарный альдегид, пропусканием аммиака и ацетилена через прокаленную трубку, дегидрированием пирролидина и пирролина, каталитич. аммонолизом фурана и тиофена, взаимодействием ацетилена с формальдегидом и аммиаком. П. используют для получения пирролидина, необходимого при синтезе нек-рых фармацевтич. препаратов, тетраидропиррола (иодола), применяющегося в качестве дезинфицирующего средства и др. целей. П. выделен впервые в 1834 Рунге.

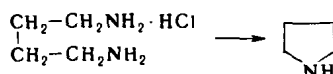
Лит.: Фишер Г., Орт Г., Химия пиррола, пер. с нем., т. 1, Л., 1937; Корвин А., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 219. Э. Е. Нифантьев.

ПИРРОЛИДИН (тетрагидропиррол, тетраметиленимин) C_4H_9N , мол. вес 71,12 — бесцветная сильно дымящая на воздухе жидкость с острым аммиачным запахом; т. кип. 87—88°; d_4^{20} 0,8576, n_D^{20} 1,4428; растворим в воде и большинстве органич. растворителей. Производные П.: пикрат, т. пл. 113°; хлоргидрат, т. пл. 206—208°. П. является сильным основанием, константа диссоциации $K=1,3 \cdot 10^{-2}$. При каталитич. дегидрировании П. превращается в пиррол, при окислении хромовой кислотой — в γ -аминомасляную к-ту. П. алкилируется к азоту при действии спиртов и галогеналкилов; с формальдегидом дает N-оксиметилпирролидин и N, N'-метиленидипирролидин:



вступает в другие реакции, характерные для вторичных аминов.

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



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