

И.Л. Кнунянц

Краткая химическая энциклопедия
Том 3. Статьи от "Мальтаза" до "Пиролиз"

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 54
ББК 24
И11

И11 **И.Л. Кнунянц**
Краткая химическая энциклопедия: Том 3. Статьи от "Мальтаза" до "Пиролиз" / И.Л. Кнунянц – М.: Книга по Требованию, 2024. – 553 с.

ISBN 978-5-458-26129-6

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 978-5-458-26129-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

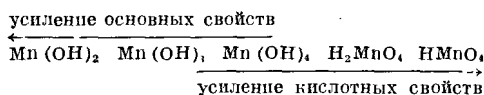
Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

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 первоизданном 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.

производные 2- и 7-валентного М. наиболее прочны. По мере увеличения валентности М. его основные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются, что иллюстрирует приводимая схема:



На воздухе металл покрывается тонкой окисной пленкой, к-рая предохраняет его от дальнейшего окисления даже при нагревании. Напротив, в мелко-раздробленном состоянии М. окисляется довольно легко. С кислородом М. образует ряд окислов — основных, амфотерных и кислотных (см. *Марганца окислы*). Водород адсорбируется М. — до 250 см³ Н₂ на 100 г М., с образованием твердых р-ров внедрения; химич. соединений в этой системе не обнаружено. Взаимодействие М. с галогенами протекает весьма энергично и ведет к образованию солей — галогенидов MnX₂, розовых кристаллов, хорошо растворимых в воде (за исключением MnF₂). Важнейшим из них является *марганца хлорид* MnCl₂. При действии F₂ на MnF₂ при 250° образуется вино-красный MnF₃, к-рый при более высокой темп-ре распадается на исходные вещества. При низких темп-рах получен весьма неустойчивый черно-зеленый MnCl₃. Галогениды 4-валентного М. в чистом виде не выделены, но получены соединения типа MnF₄ · 2KF, MnCl₄ · 2KCl. Образование продуктов совместной кристаллизации с соответствующими солями других металлов вообще характерно для галогенидов М.: MnF₂ · KF, MnCl₂ · 2KCl, MnF₃ · 2KF и т. д. Галогенопроизводные 6- и 7-валентного М. не получены. В ряду Cl—Br—J устойчивости галогенидов М. уменьшается. При нагревании М. непосредственно соединяется также с другими типичными неметаллами — серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором. Известны сульфиды MnS, MnS₂ и Mn₃S₄, из к-рых наиболее устойчив MnS (см. *Марганца сульфиды*). С азотом М. образует н и т р и д ы Mn₃N₂, Mn₂N и Mn₄N; растворимость N₂ в α- и β-Mn незначительная. В системе М. — фосфор имеются два ф о с ф и д а Mn₂P и MnP. С углеродом М. образует к а р б и д ы Mn₃C, Mn₂₃C₆ и Mn₃C₃, максимальная растворимость углерода в α-Mn 1,3%, в β-Mn 0,4%, в γ-Mn 2,0%. М. и кремний образуют силициды состава Mn₂Si, MnSi и Mn₂Si₃, играющие важную роль в процессах получения технически чистого металла (см. ниже).

В ряду напряжений М. стоит между Mg и Zn. Вода в обычных условиях действует на металл очень медленно, при нагревании — быстрее. М. растворяется в разбавленной соляной и азотной к-тах, а также в горячей конц. серной к-те (в холодной H₂SO₄ он нерастворим), образуя катионы Mn²⁺. Соли 2-валентного М. являются наиболее устойчивыми производными этого элемента в кислой среде (см. *Марганца карбонат*, *Марганца нитрат*, *Марганца сульфаты*). Кристаллогидраты солей 2-валентного М. и их водные р-ры имеют бледно-розовый цвет, обусловленный ионом [Mn(H₂O)₄]²⁺. Из р-ров солей Mn²⁺ при pH 8,7 осаждается Mn(OH)₂ — слабое основание, малорастворимое в воде. Гидроокись 3-валентного М. Mn(OH)₃ почти нерастворима в воде и является очень слабым основанием; соли ее весьма неустойчивы и встречаются редко. Также практически нерастворима и Mn(OH)₄; она обладает амфотерными свойствами, причем и основная и кислотная функции выражены очень слабо. Соли, отвечающие кислотной функции Mn(OH)₄, наз. *манганитами*, а сама кислота H₄MnO₄ — *ортомарганцоватистой* (а H₂MnO₃ — *метамарганцоватистой*). Выделить манганиты в чистом виде весьма трудно, т. к. при их син-

тезе сухим путем (вакаливанием окислов металлов с MnO₂) и при осаждении из р-ров получают смеси различных продуктов. От кислоты H₄MnO₄ и основания Mn(OH)₂ производится встречающийся в природе темно-красный минерал гаусманит: 2Mn(OH)₂ + H₄MnO₄ = Mn₃O₄ + 4H₂O. Соли, отвечающие основной функции Mn(OH)₄, неустойчивы. Так, MnCl₄, образующийся при взаимодействии MnO₂ с крепкой HCl, сразу распадается: MnO₂ + 4HCl = MnCl₄ + 2H₂O; MnCl₄ = MnCl₂ + Cl₂. Производные 6-валентного М. — *марганцовистая кислота* H₂MnO₄ и ее соли — *манганаты*, являются сильными окислителями и легко восстанавливаются до MnO₂ (в щелочной среде) или солей Mn²⁺ (в кислой). С другой стороны, они могут быть окислены до производных 7-валентного М. — *марганцовой кислоты* HMnO₄ и ее солей — *перманганатов*, окрашенных, как правило, в характерный фиолетово-красный цвет иона MnO₄⁻ (см. *Марганцовистая кислота и манганаты*, *Марганцовая кислота и перманганаты*).

Аналитическое определение М. относится к аналитич. группе сульфида аммония, т. е. его сульфид MnS нерастворим в воде, но растворим в разб. к-тах. При осаждении Mn²⁺ сульфидом аммония сначала образуется светло-розовый осадок MnS · nH₂O, к-рый при нагревании с избытком (NH₄)₂S переходит в зеленую модификацию MnS. Чаще всего качественно М. открывают по фиолетово-красной окраске р-ров, содержащих ион MnO₄⁻; предварительно Mn (II) переводят в Mn (VII) действием (NH₄)₂S₂O₈ (в присутствии AgNO₃), действием NaBiO₃, PbO₂, K₂S₂O₈ и других окислителей. М. открывают также по зеленому цвету массы, полученной после окислительного плавления: MnO + Na₂CO₃ + 2KNO₃ = Na₂MnO₄ + 2KNO₂ + CO₂. Для количественного определения М. применяют гл. обр. методы объемного анализа, также основанные на окислении Mn²⁺ (висмутатный, перманганатометрический, персульфатный и др.). Широко используются фотометрич. методы, основанные на измерении светопоглощения раствора MnO₄⁻, а также спектральные, потенциометрические и др. инструментальные методы анализа, к-рые позволяют определять М. в присутствии др. элементов.

Получение. В пром-сти М. получают электролизом водных р-ров сернокислого М. или восстановлением окислов М. кремнием в электрич. печах; алюминотермич. способ применяется ограниченно. Исходным сырьем для электролитич. получения М. могут служить как богатые, так и бедные руды. В случае окисленных руд их предварительно восстанавливают для перевода М. в 2-валентную форму, а затем обрабатывают использованным анолитом с добавками сульфата аммония и серной к-ты. Электролиз ведут в электролитных ваннах со свинцовыми анодами и катодами из нержавеющей стали, разделенными диафрагмами (водонепроницаемое полотно); для устранения осаждения MnO₂ на аноде последний делают из свинцовых сплавов, содержащих, напр., Sn и Co или 1% Ag; с той же целью уменьшают поверхность анодов и повышают анодную плотность тока. Исходный электролит содержит обычно 35—40 г М. и ок. 150 г (NH₄)₂SO₄ на 1 л р-ра; осаждение ведут при pH 8,0—8,5 (католита). Снятые с катодов осадки переплавляют в индукционной печи в слитки. По этому методу может быть получен М. чистотой до 99,9%. Электролитич. метод применяется для нанесения защитных покрытий М. на металлы.

В Советском Союзе М. получают также в электропечах силикотермич. методом, к-рый более экономичен по сравнению с электролизом, но уступает ему по чистоте продукта. Технология состоит из 3 стадий.

Вначале путем плавки руды и кварцита с недостатком углеродистого восстановителя получают марганцовый шлак с пониженным содержанием фосфора (~0,012% P) и железа (~0,6% FeO), к-рый используют как сырье при производстве М. и для выплавки кремнистого восстановителя — силикомарганца (>36% Si); последний получают в дуговой электропечи восстановлением окислов бесфосфористого шлака и кварцита углеродом (коксом) в присутствии флюса (CaF₂). Выплавку М. из шлака и силикомарганца с добавкой извести ведут в дуговой электрпечи с магнетитовой футеровкой; для уменьшения газонасыщенности жидкий М. в ковше вакуумируют. Полученный по этой технологии металл содержит ок. 97% Mn, 0,1% С и 0,5% Si.

Техника безопасности. При электротермич. получении М. вторичное напряжение печи достигает 250 и 350 в, что представляет большую опасность для обслуживающего персонала. Для предупреждения несчастных случаев ограждают подводящую сеть и принимают другие меры. Для защиты работающих от тепловых излучений печей применяют передвижные водоохлаждаемые экраны и другие устройства. Наибольшую опасность представляют соединения М., в том числе и кислородные, весьма ядовитые, действующие на центральную нервную систему и другие органы. Характерны хронич. отравления, проявляющиеся через 2—3 года систематич. работы с М. Источниками отравления являются пыль (при добыче и переработке марганцовой руды), аэрозоль, образующийся при плавке стали. Пути проникновения в организм — дыхательные органы, пищевод, кожа. В соответствии с этим строятся и техника безопасности, прежде всего защита дыхательных путей, предупреждение попадания соединений М. с пищей и водой, а также защита рук, частая смена белья и платья.

Применение. М. является одним из основных металлов, применяемых для раскисления и легирования стали (о ферромарганце см. *Железа сплавы*). Чистый М. используют в небольших количествах при получении алюминиевых и др. сплавов (см. *Алюминия сплавы*), до 20% М. содержится в специальных сплавах типа манганин (см. *Манган сплавы*, *Меди сплавы*). М. применяют также для создания антикоррозионных защитных покрытий на металлах.

Лит.: Салли А. Х., Марганец, пер. с англ., М., 1959; Производство ферросплавов, 2 изд., М., 1957; Гиллебранд В. Ф. [и др.], Практическое руководство по неорганическому анализу, пер. с англ., М., 1957; Mellor, v. 12, L.—N. Y.—Toronto, 1932; то же, v. 12, 1953; Pascal, t. 16, P., 1960; Ullmann, 3 Aufl., Bd 12, Münch.—B., 1960, S. 201—235; Kirk, v. 8, N. Y., 1952, p. 718—64. Ю. А. Павлов.

МАРГАНЦА КАРБОНАТ MnCO₃ — белый или светло-розовый порошок; плотн. 3,125. Встречается в природе (минерал родохрозит или марганцовый шпат). Почти нерастворим в воде. При кипячении разлагается водой. На воздухе окисляется с образованием MnO₂ и отщеплением CO₂. В отсутствие воздуха разлагается при 300° с образованием СО и высших окислов марганца. Получают осаждением р-ров сернокислого марганца содой или карбонизацией аммиачной суспензии окиси марганца. При осаждении бикарбонатом натрия из раствора MnSO₄, насыщенного СО₂, осаждается гидрат MnCO₃·Н₂O. М. к. применяется для изготовления марганцовых пигментов, сиккативов и т. п.

Д. С. Стасиневич.

МАРГАНЦА КАРБОНИЛ Mn₂(CO)₁₀ — золотисто-желтые прозрачные кристаллы; плотн. 1,75, т. пл. 154°. Разложение М. к. с отщеплением СО начинается при 110°, но в атмосфере СО он стоек до 250°.

Растворим в большинстве органич. растворителей, нерастворим в воде. М. к. получают, обрабатывая галогенид марганца окисью углерода под давлением в присутствии металлоорганич. соединений [напр., С₆H₅MgBr, Al(C₂H₅)₃ и др.]. Реагируя с галогенидами (иод, бром), М. к. образует карбонилгалогениды Mn(CO)₅X. При действии Na на М. к. или его галогениды получается NaMn(CO)₅. Последний при разложении кислотами дает HMn(CO)₅. При действии гало-

геналкилов на NaMn(CO)₅ образуются алкильные производные М. к., напр. CH₃Mn(CO)₅, бесцветные кристаллы, т. пл. 95°, стойкие на воздухе. При взаимодействии циклопентадиена с М. к. образуется циклопентадиенилтрикарбонил марганца С₅H₅Mn(CO)₃. М. к. и его нек-рые производные (см. *Марганца метилциклопентадиенилтрикарбонил*) являются сильными антидетонаторами, сравнимыми по эффективности с ТЭС, но мало токсичными.

Д. С. Стасиневич.

МАРГАНЦА МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛ (МД-СМТ, АК-33Х) СH₃C₅H₄Mn(CO)₃ — антидетонатор моторных топлив, маловязкая жидкость светло-янтарного цвета; плотн. 1,39; темп-ра замерзания 1,5°; темп-ра кип. 233°; нерастворим в воде, хорошо смешивается с органич. растворителями. Антидетонационные свойства М. м., установленные по исследовательскому методу в расчете на металл (Mn), значительно лучше, чем у тетраэтилсвинца (ТЭС), а по моторному методу — примерно равны. Антидетонационные свойства по исследовательскому методу лучших автомобильных неэтилированных бензинов при добавлении М. м. в количестве 0,52 г на 1 л, считая на Mn, возрастают в зависимости от их химич. состава на 4,5—15 октановых единиц (см. *Октановое число*). Антидетонационные свойства топлив, содержащих М. м., улучшаются мало, если в топливе присутствуют ароматич. углеводороды; заметно улучшаются при содержании в топливе алкилатов. Олефины и сернистые соединения не ухудшают восприимчивости топлив к М. м. В авиабензинах М. м. более эффективен, чем тетраэтилсвинец (ТЭС), при оценке детонационной стойкости (сортности) богатых смесей и менее эффективен на бедных смесях.

Хорошие результаты получают при использовании М. м. в этилированных топливах. В таблице приведены результаты определения антидетонационных свойств этилированных топлив по исследовательскому методу, содержащих различные количества М. м. При испытаниях выявлено, что при добавлении М. м. в малых концентрациях к бензину, содержащему ТЭС, увеличиваются отложения на изоляторах свечей и снижаются сроки службы выхлопных клапанов двигателей. Для устранения этого отрицательного влияния к топливу добавляют в небольших количествах фосфорную добавку, которая благоприятно действует на срок службы свечей и уменьшение нагара. Стоимость М. м. значительно превышает стоимость

Топливо	Октановое число		Увеличение октанового числа топлив, содержащих ТЭС 0,792 мл/л, при добавлении М. м., г Mn в 1 л		
	без ТЭС	с 0,792 мл ТЭС в 1 л	0,066	0,132	0,264
Алкилат	93,8	104,7	7,5	9,2	11,3
Газовый бензин	71,0	88,0	4,2	5,0	5,8
Изомеризационный компонент	85,0	97,0	5,0	5,8	7,4
Тяжелый бензин каталитич. крекинга	93,4	98,6	0,5	0,8	1,1
Бензины каталитич. риформинга, содержащие ароматическую:					
35,0%	88,1	98,9	1,2	1,3	1,8
62,5%	97,8	102,1	-0,1	-0,1	-0,1
Бензин обычного сорта	83,7	93,6	2,0	2,2	2,9
Бензин высшего сорта	91,6	98,5	0,7	1,1	1,8

ТЭС, что препятствует его самостоятельному применению. Предполагается добавлять М. м. в небольших концентрациях в топлива, содержащие оптимальное количество ТЭС. При этом повышается детонационная стойкость топлива при сравнительно небольшом его удорожании.

Лит.: Гибсон Х. Д., Лиджетт У. Б., Уоррен Т. У., в кн.: Труды пятого международного нефтяного конгресса, Нью-Йорк, 1959, т. 4, М., 1961, с. 166; Научно-технический бюллетень н.-и. ин-та ГСМ, М., 1959. В. В. Павлов.

МАРГАНЦА НИТРАТ $Mn(NO_3)_2$ — кристаллизуется ниже 24° с 6, выше 24° — с 3 молекулами воды. $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — розово-красные моноклинные кристаллы, плотность 1,82; т. пл. $25,8^\circ$. В воде М. н. хорошо растворим. В насыщенном р-ре содержится $Mn(NO_3)_2$ 50,5% при 0° , 76,8% при $35,5^\circ$. Тригидрат можно обезвоживать умеренным нагреванием с конц. HNO_3 . Безводный М. н. выше 180° разлагается: $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$. М. н. можно получить обработкой марганцевой руды, предварительно обожженной в восстановительной печи азотной к-той. Разложением р-ра $Mn(NO_3)_2$ или безводной соли получают очень чистую двуокись марганца, используемую как деполяризатор. Д. С. Стасиневич.

МАРГАНЦА ОКИСЛЫ — соединения марганца с кислородом; в свободном состоянии получено 5 М. о., причем увеличение валентности Мп от 2 до 7 сопровождается усилением кислотных и ослаблением основных свойств окислов. Обычным исходным продуктом для получения прочих М. о. служит природный пиролюзит MnO_2 .

За к и с ь м а р г а н ц а MnO — серо-зеленые кристаллы с кубич. решеткой, $a=4,436 \text{ \AA}$; плотн. 5,18; т. пл. 1650° ; возгоняется с диссоциацией при 3400° . При темп-рах ниже 200° MnO образует с кислородом твердые р-ры с областью гомогенности от MnO до $MnO_{1,15}$. Окисление при 200 — 350° приводит к образованию Mn_2O_3 . Свежеполученный тонкодисперсный порошок MnO окисляется на воздухе уже при комнатной темп-ре. MnO — основной окисел; в воде практически нерастворим; легко растворяется в кислотах с образованием солей 2-валентного Мп. Гидроокись $Mn(OH)_2$ — слабое основание, малорастворимое в воде; выпадает в виде белого осадка, бурящего на воздухе вследствие окисления. В природе MnO встречается в виде минерала м а н г а н о з и т а. Искусственно его можно получить восстановлением высших окислов Мп водородом при 300 — 600° , разложением карбоната или оксалата Мп в вакууме при 350 — 800° и др. способами. MnO обладает полупроводниковыми свойствами с дырочным механизмом проводимости. Применяется в производстве ферритов с высокой диэлектрич. проницаемостью стали, а также красок.

За к и с ь - о к и с ь м а р г а н ц а Mn_2O_3 — наиболее устойчивый при высоких температурах окисел марганца; черно-коричневые кристаллы, существующие в трех модификациях: при обычных условиях устойчива α - Mn_2O_3 (природный г а у с м а н и т) с тетрагональной решеткой, $a=8,148 \text{ \AA}$, $c=9,410 \text{ \AA}$; плотн. 4,718; при 890 — 960° α - Mn_2O_3 необратимо переходит в β - Mn_2O_3 , что сопровождается поглощением тепла. β - Mn_2O_3 образуется также при прокаливании различных соединений Мп. Решетка β - Mn_2O_3 аналогична α - Mn_2O_3 . При нагревании до 1170° β - Mn_2O_3 обратимо переходит в γ - Mn_2O_3 с кубич. решеткой, $a=8,7 \text{ \AA}$. Т. пл. Mn_2O_3 ок. 1590° ; теплота плавления ок. 38 ккал/моль. Взаимодействие с кислородом приводит к образованию твердого р-ра с областью гомогенности от $MnO_{1,33}$ до $MnO_{1,4}$ с последующим окислением до Mn_2O_3 . Восстановление Mn_2O_3 до MnO в атмосфере H_2 происходит при 500° . В воде Mn_2O_3 нерастворим. В холодной конц. H_2SO_4 растворяется с образованием сульфатов 2- и 3-валентного Мп. В природе Mn_2O_3 встречается в виде минерала гаусманита. Искусственно его можно получить восстановлением MnO_2 водородом при 220° .

О к и с ь м а р г а н ц а, т. наз. к у р н а к и т, Mn_2O_3 — бурые кристаллы, обладающие полиморфизмом. α -Курнакит, получаемый термич. разложением $MnO \cdot OH$ или окислением MnO кислородом воздуха при 350 — 450° , имеет тетрагональную централизованную решетку, $a=8,85 \text{ \AA}$, $c=9,95 \text{ \AA}$, плотн. 4,94. β -Кур-

накит, образующийся при термич. разложении пиролюзита (β - MnO_2) выше 600° , имеет сложную кубич. решетку, $a=9,41 \text{ \AA}$. α - Mn_2O_3 переходит в β - Mn_2O_3 при 420° . При нагревании выше 750° Mn_2O_3 разлагается на Mn_3O_4 и O_2 . С кислородом Mn_2O_3 образует твердые р-ры с областью гомогенности от $MnO_{1,5}$ до $MnO_{1,8}$. При последующем окислении образуется MnO_2 . Окись марганца — основной окисел, практически нерастворимый в воде. В конц. кислотах растворяется с образованием неустойчивых солей 3-валентного Мп. Черно-коричневая гидроокись $Mn(OH)_3$ — очень слабое основание, нерастворимое в воде; теряет воду выше 100° . По составу к Mn_2O_3 приближается минерал браунит $Mn(Mn, Si)O_3$.

Д в у о к и с ь м а р г а н ц а MnO_2 — наиболее устойчивый при обычных условиях окисел марганца; черные кристаллы, обладающие полиморфизмом. Наиболее изучены β - MnO_2 (пиролюзит) — тетрагональные кристаллы типа рутила, $a=4,398 \text{ \AA}$, $c=2,867 \text{ \AA}$, плотн. 5,026. При 540 — 600° β - MnO_2 разлагается с образованием β - Mn_2O_3 ; при 940 — 1025° переходит в β - Mn_3O_4 . Модификация γ - MnO_2 имеет ромбич. решетку, $a=4,533 \text{ \AA}$, $b=9,27 \text{ \AA}$, $c=2,866 \text{ \AA}$. При нагревании выше 325° γ - MnO_2 необратимо переходит в β - MnO_2 .

Двуокись марганца является сильным окислителем. Переводит S в SO_2 , HCl — в Cl_2 , NH_3 и соли аммония — в N_2 , углерод и органич. соединения — в CO_2 и т. д. Двуокись марганца обладает слабовыраженными кислотными и основными свойствами. В воде и щелочах нерастворима. В кислотах легко растворяется с образованием неустойчивых солей 4-валентного Мп, к-рые быстро превращаются в соли 2-валентного Мп. При прокаливании MnO_2 с окислами металлов образуются м а н г а н и т ы, напр. $CaMnO_3$ — соли, отвечающие кислотной функции гидроокиси $Mn(OH)_4$ (производные метамарганцоватистой к-ты H_2MnO_3). Темно-бурая гидроокись $Mn(OH)_4$ практически нерастворима в воде.

В природе β - MnO_2 встречается в виде минерала п и р о л ю з и т а; природная γ - MnO_2 — рамсделлит, встречается редко. Искусственно MnO_2 получают термич. разложением $Mn(NO_3)_2$, электролизом солей закиси марганца и др. способами. MnO_2 служит основным сырьем для получения марганца и его соединений, применяется в произ-ве сухих гальванич. элементов, для приготовления катализаторов типа гокалита, как окислитель в химич. пром-сти и т. д. Ангидрид марганцовистой к-ты (MnO_3) в свободном виде не выделен. О марганцовом ангидриде Mn_2O_7 , см. *Марганцовая кислота и перманганаты*.

Лит.: Роде Е. Я., Кислородные соединения марганца, М., 1952; Гельд П. В., Есин О. А., Процессы высокотемпературного восстановления, Свердловск, 1957.

Ю. А. Павлов.

МАРГАНЦА СУЛЬФАТЫ — сернокислые соли 2-, 3- и 4-валентного марганца. Сульфат 2-валентного марганца $MnSO_4$ — бесцветные ромбич. кристаллы, периоды решетки: $a=4,86 \text{ \AA}$, $b=6,84 \text{ \AA}$, $c=8,58 \text{ \AA}$; плотн. 3,25; т. пл. 700° ; разлагается при 850° . Растворимость в воде (г $MnSO_4$ на 100 г воды): 52,9 (0°), 64,8 (25°), 35,5 (100°). В присутствии серной к-ты растворимость М. с. в воде сильно снижается. Образует кристаллогидраты с 1, 4, 5 и 7 молекулами H_2O . Продажный препарат представляет собой $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — моноклинные кристаллы розового цвета, выпадающие из водных р-ров при 30 — 40° . $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ устойчив в интервале 9 — 25° , а $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ниже 9° . $MnSO_4 \cdot H_2O$ получается при нагревании других гидратов до 200° . Все гидраты, кроме $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, при стоянии на воздухе постепенно выветриваются. $MnSO_4$ получают растворением MnO или $MnCO_3$ в серной к-те. Применяют в текстильной пром-сти, в фарфоровом произ-ве, а также в качестве

электродита при получении MnO_2 и чистого металлич. Mn. М. с. является эффективным микроудобрением.

Сульфат 3-валентного марганца $Mn_2(SO_4)_3$ — зеленый аморфный порошок. Разлагается при 160° . Сильный окислитель, его смеси с органич. веществами взрывчаты. Получается растворением MnO_2 в серной к-те при повышенных темп-рах. Сульфат 4-валентного марганца $Mn(SO_4)_2$ известен только в виде растворов (коричневого цвета), образующихся при окислении $MnSO_4$ при помощи $KMnO_4$ в сернокислой среде. Растворим в серной к-те, выше 80° разлагается.

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, 2 изд., Л., 1961; Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, пер. с нем., М., 1956.

Д. С. Стасиневич.

МАРГАНЦА СУЛЬФИДЫ — соединения марганца с серой; получены MnS , MnS_2 и Mn_3S_4 . В природе MnS встречается в виде минерала алабандина, MnS_2 — в виде минерала гаурита.

Марганец сернистый MnS известен в трех модификациях: красный MnS — кубич. решетка типа сфалерита, $a=5,611 \text{ \AA}$; розовый MnS — гексагональные кристаллы, $a=3,976 \text{ \AA}$, $c=6,432 \text{ \AA}$; зеленый MnS — кубич. решетка типа $NaCl$, $a=5,21 \text{ \AA}$. Красный и розовый MnS переходят в зеленый при нагревании в токе CO_2 до $300-320^\circ$. Теплота образования зеленой модификации $\Delta H_{298}^\circ = -48,8 \text{ ккал/моль}$. Плотность MnS $3,99-4,08$; т. пл. $1600^\circ \pm 10^\circ$. При нагревании на воздухе окисляется до Mn_3O_4 и $MnSO_4$. В воде труднорастворим: $0,00623 \text{ г/л}$. Растворяется в кислотах (с разложением и выделением H_2S) и в р-рах солей аммония. М. с. может быть получен действием $(NH_4)_2S$ на водные р-ры солей 2-валентного Mn. Вначале выпадает светло-розовый аморфный осадок, к-рый при стоянии превращается в зеленый. Эта реакция используется в качественном анализе для обнаружения марганца.

Марганец двусернистый MnS_2 — черные кубические кристаллы типа пирита, $a=6,097 \text{ \AA}$, плотн. $3,463$. При нагревании на воздухе разлагается. В воде нерастворим, растворяется в кислотах с образованием H_2S , S и соответствующей соли марганца.

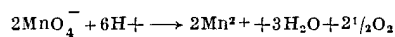
Смешанный сульфид 2- и 4-валентного марганца Mn_3S_4 весьма неустойчив. Получен при прокаливании $MnSiO_3$ в токе CS_2 при темп-ре белого каления.

Н. Э. Хандамирова.

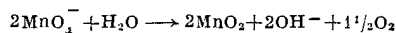
МАРГАНЦА ХЛОРИДЫ — соединения марганца с хлором. Хлорид 2-валентного марганца $MnCl_2$ — розовые гексагональные кристаллы, $a=6,20 \text{ \AA}$, $\alpha=34^\circ 32'$; плотн. $2,977$; т. пл. 690° , т. кип. 1190° . Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -115,3 \text{ ккал/моль}$. Растворимость в воде (в %): $38,8 (0^\circ)$; $42,5 (20^\circ)$; $53,5 (100^\circ)$. Образует гидраты с 2, 4 и 6 молекулами воды. $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ стоек ниже -2° . Технический препарат представляет собой устойчивый при обычной темп-ре $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ — светло-розовые моноклинные кристаллы, плавящиеся в кристаллизационной воде при $58,089^\circ$; плотн. $2,01$. $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ стоек выше $58,089^\circ$; теряет кристаллизационную воду при нагревании до 200° . М. х. растворим в этиловом спирте и образует алкоголяты $MnCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$. На воздухе М. х. в присутствии влаги окисляется с образованием MnO_2 и выделением HCl . М. х. получают растворением MnO_2 в соляной к-те. Для выделения безводного продукта $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ прокачивают в токе H_2 или HCl . Хлорид 3-валентного марганца $MnCl_3$ содержится в темно-красных или коричневых р-рах, получаемых при растворении MnO_2 в соляной к-те. Легко разлагается на $MnCl_2$ и Cl_2 уже при низких темп-рах. Выделить $MnCl_3$ из р-ров в чистом виде не удалось. Хлорид

4-валентного марганца $MnCl_4$ в свободном состоянии не получен ввиду крайней неустойчивости, но известны его комплексные соли, напр. K_2MnCl_4 (см. также Марганец).

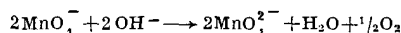
МАРГАНЦОВАЯ КИСЛОТА И ПЕРМАНГАНАТЫ — кислота $HMnO_4$, отвечающая 7-валентному марганцу, и ее соли. Анион MnO_4^- имеет фиолетово-малиновый цвет. $HMnO_4$ известна лишь в водных р-рах. В свободном состоянии получен ее ангидрид Mn_2O_7 — зеленовато-черная маслянистая жидкость с плотн. $2,396$ и темп-рой затвердевания $+5,9^\circ$. Mn_2O_7 начинает разлагаться при 55° , вызывая саморазогрев системы, что может привести (при $\sim 90^\circ$) к взрывному распаду. Благодаря исключительным сильным окислительным свойствам Mn_2O_7 , эфир, спирт и др. органич. вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. Раствор $HMnO_4$, образующийся при взаимодействии Mn_2O_7 с водой, может быть упарен лишь до 20%-ного содержания $HMnO_4$; при дальнейшем концентрировании $HMnO_4$ разлагается с образованием MnO_2 и кислорода. $HMnO_4$ — очень сильная к-та, она диссоциирована примерно в такой же степени, как HCl и HNO_3 . Перманганаты Na и 2-валентных металлов легко растворимы в воде, перманганаты Rb, Cs, K сравнительно труднорастворимы. Марганцовая к-та и перманганаты — очень сильные окислители, причем степень восстановления Mn^{7+} зависит от среды; в кислой:



в нейтральной или слабощелочной:



в сильно щелочной:



Т. обр., окислительные свойства производных 7-валентного Mn наиболее сильно выражены в кислой среде. Перманганаты широко применяются как окислители, в медицине — для дезинфекции, при ожогах и проч. Наибольшее практич. значение имеет калия перманганат.

МАРГАНЦОВИСТАЯ КИСЛОТА И МАНГАНАТЫ — кислота H_2MnO_4 , отвечающая 6-валентному марганцу, и ее соли. Анион MnO_4^{2-} окрашен в зеленый цвет. H_2MnO_4 и ее ангидрид MnO_3 в свободном виде не выделены. Образующаяся при подкислении растворов манганатов марганцовистая к-та неустойчива и тотчас распадается на MnO_2 и марганцовую к-ту $HMnO_4$. Аналогичный самопроизвольный распад характерен и для манганатов, но протекает значительно медленнее (особенно в сильнощелочной среде). Все производные 6-валентного Mn являются сильными окислителями и восстанавливаются до MnO_2 (в щелочной среде) или солей Mn^{2+} (в кислой). С другой стороны, действием очень сильных окислителей (напр., свободного хлора) манганаты могут быть окислены до солей марганцовой к-ты — перманганатов: $2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + 2KMnO_4$. Манганаты Na и K легко растворимы в воде, манганат Ва труднорастворим. Наибольшее практич. значение из манганатов имеет K_2MnO_4 , служащий для получения $KMnO_4$ по приведенной выше реакции.

Манганат калия может быть получен сплавлением MnO_2 с KOH и KNO_3 . Продукт реакции дает с водой раствор зеленого цвета. При окислении кислородом воздуха раствор становится синим, фиолетовым и, наконец, малиновым (окраска аниона MnO_4^-). Вследствие этих перемен цвета K_2MnO_4 был назван впервые получившим его К. Шееле (1774) минеральным хамелеоном (по цвету ящерицы, легко меняющей свою окраску). Со второй половины 19 в. минеральным хамелеоном стали называть калия перманганат.

МАРГАРИН — пищевой продукт, приготовленный из смеси растительных масел, животных жиров, молока и нек-рых др. компонентов (соль, сахар, красители, ароматизаторы и др.). В состав М. входит: 82% жиров, ок. 0,5% белков, ок. 0,5% сахара, 0,2—0,7% соли и 16,5% воды (не больше).

Различают след. виды М.: 1) собственно маргарин (столовый, сливочный, кондитерский и др.), представляющий собой, как и масло сливочное, охлажденную до кристаллич. состояния жира и подвергнутую механич. обработке водно-жировую эмульсию; 2) кухонные жиры (комбжир, маргуселин, растительное сало), представляющие собой закристаллизованную смесь твердых и жидких животных и растительных жиров, предназначенную для приготовления пищи, а также для применения в хлебопекарной, кондитерской и пищевой пром-сти. Основным сырьем для произ-ва М. служат натуральные и гидрированные растительные масла (подсолнечное, хлопковое, соевое, арахисовое, кокосовое и др.), гидрированный китовый жир, говяжье и свиное топленое сало (последние только в кухонных жирах). В состав сливочного М. входит 25% сливочного масла. Помимо жиров, при произ-ве М. используют молоко, эмульгаторы, витамины, ароматизаторы и др. Молоко, являющееся основным компонентом нежировой фазы М., предварительно сквашивают чистыми культурами молочнокислых заквасок; образующиеся в результате брожения продукты (молочная к-та, эфиры и др.) придают М. характерный молочнокислый аромат. В качестве эмульгаторов, необходимых для получения стойких и дисперсных жирно-водных эмульсий, применяют: эмульгатор Т-2 — продукт этерификации твердых жирных к-т с полиглицерином; эмульгатор Т-Ф — смесь моно- и диглицеридов с фосфатами; жиросахара — моно- или дистеарат сахарозы.

М. получают по след. технологич. схеме: подготовленную жировую основу, состоящую из рафинированных растительных масел, саломасов и пищевых жиров, смешивают с молоком и др. составными частями. Полученную смесь эмульгируют при 32—35° и быстро охлаждают до 3—5° на вращающихся барабанах. Закристаллизовавшаяся масса поступает в аппарат для уплотнения, после чего М. расфасовывают автоматами или упаковывают в бочки. При произ-ве кухонных жиров подготовленные рафинированные растительные масла и пищевые животные жиры тщательно смешивают, охлаждают и сливают в ящики или бочки. Все шире начинают применять метод произ-ва М., по к-рому прошедшую через гомогенизатор тонкодисперсную эмульсию переохлаждают в закрытом цилиндрич. аппарате, после чего сразу подают на расфасовку.

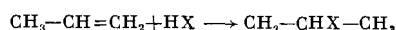
По методу Н. И. Козина и В. И. Варибруса из жировой основы и молока в присутствии белка — казеина (эмульгатора) готовят 60—70%-ную эмульсию типа сливок. В полученную эмульсию вводят молочнокислую закваску и недостающее до 82% количество жира. После дополнительного эмульгирования эмульсия поступает в вытеснительный охладитель, в к-ром происходит перемешивание, охлаждение и частичная дестабилизация поступившего продукта; в результате он приобретает структуру, сходную со сливочным маслом. Благодаря наличию непрерывной водно-молочной фазы этот продукт имеет более приятный вкус и аромат по сравнению с др. видами М. Полученный по этой схеме М. должен храниться в охлажденных складах при ±2°.

МАРГАРИНОВАЯ КИСЛОТА (гептадекановая кислота) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$, мол. в. 270,46 — кристаллы (пластинки из петролейного эфира); т. пл. 61,3°; т. кип. 363,8°/760 мм, 230,7°/16 мм; d_4^{20} 0,8532; n_D^{20}

1,4342; в 100 г воды при 20° растворяется 0,00042 г; растворяется в эфире, частично — в спирте. В природе М. к. не найдена. М. к. получают из гексадецилбромидов или хлоридов превращением их в нитрил с последующим гидролизом; реакцией гексадецилмагнийбромидов с CO_2 и др. Глицерид М. к. используют в медицине для изучения метаболизма при диабете.

Л. С. Поваров.

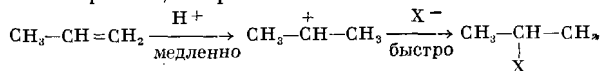
МАРКОВНИКОВА ПРАВИЛО — правило, определяющее порядок присоединения элементов галогеноводородов к несимметричным олефинам. Согласно М. п., атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному, а атом галогена — к менее гидрогенизированному атому углерода, напр.:



Теоретич. истолкование М. п. заключается в следующем. Двойная связь несимметрично построенного олефина поляризована, что подтверждается наличием дипольного момента у подобных соединений, напр. дипольный момент пропилена равен 0,35 D. Направление поляризации определяется электронно-донорным влиянием алкильных групп (I). Указанная поляризация и обуславливает в общем случае порядок присоединения элементов галогеноводородов (II). Таким образом, катион, присоединяющийся к молекуле олефина, атакует более гидрогенизированный (заряженный отрицательно) атом углерода, а анион — менее гидрогенизированный (заряженный положительно).

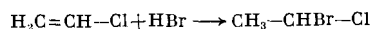
В соответствии с М. п. в его обобщенной, только что приведенной форме идут ионные реакции присоединения к олефинам галогеноводородов, H_2SO_4 , воды, хлорноватистой к-ты, солей ртути и нек-рых других соединений.

Для объяснения М. п. в случае реакций присоединения к молекулам олефиновых углеводородов были рассмотрены только статич. факторы (строение исходной молекулы олефина и строение реагента). К объяснению М. п. можно прийти и другим, независимым путем, рассматривая динамич. факторы (строение активированного комплекса). Известно, что присоединение галогеноводородов по двойной углерод-углеродной связи представляет собой двухстадийную электрофильную реакцию, начинающуюся с присоединения протона, напр.:



Из двух катионов, к-рые могут образовываться в результате присоединения протона к пропилену — изопропил-катиона и *n*-пропил-катиона, — более устойчив первый; он и образуется в действительности.

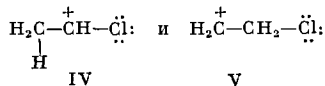
Т. обр., из рассмотрения динамич. факторов вытекает второе, независимое объяснение М. п.: реакции присоединения по двойной связи идут в направлении образования наиболее устойчивого промежуточного катиона. В рассмотренных случаях присоединения к олефинам статич. и динамич. факторы действуют согласованно, благоприятствуя одному и тому же направлению реакции; трудно судить, какой из факторов решающий. При переходе к хлорзамещенным этиленам становится ясным, что решающее влияние оказывает динамический фактор. Присоединение HBr к хлористому винилу проходит в соответствии с М. п.:



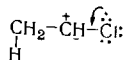
в то время как в нереагирующей молекуле хлористого винила (III) двойная связь поляризована так, что

наиболее гидрогенизованный атом углерода несет некоторый положительный заряд. В реакции хлористого винила с HBr статический фактор δ^+ (характер поляризации двойной связи под влиянием атома хлора) благоприятствует присоединению HBr против М. п.

Для того чтобы составить суждение о динамич. факторах данной реакции, необходимо рассмотреть два катиона:

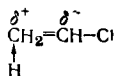


Катион IV возникает при атаке молекулы хлористого винила протоном в соответствии с М. п., а катион V — при атаке против М. п. И в обоих случаях на атоме углерода возникает положительный заряд, что связано с повышением энергии системы. Однако в катионе IV положительный заряд частично компенсирован смещением внешнего электронного облака атома хлора:

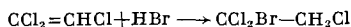


В результате этого положительный заряд оказывается нелокализованным на атоме углерода (в нек-рой степени положительный заряденный становится и атом хлора), что и является причиной снижения энергии системы и, следовательно, причиной повышения устойчивости катиона IV.

В катионе V вследствие его структурных особенностей положительный заряд на атоме углерода не может быть хотя бы отчасти компенсирован смещением электронного облака к атому хлора, т. к. последний расположен далеко. Наличие же локализованного положительного заряда на атоме углерода обуславливает значительную энергию системы и, следовательно, неустойчивость катиона V. Т. обр., катион IV более устойчив, поэтому рассматриваемая реакция протекает по М. п., несмотря на то, что поляризация исходной молекулы (статич. фактор) благоприятствует обратной реакции. Однако статич. фактор, заключающийся в неблагоприятной поляризации молекулы для присоединения HBr по М. п., сказывается на скорости реакции. Т. к. приближение протона к атому углерода, несущему нек-рый положительный заряд, затруднено, то скорость присоединения HBr к хлористому винилу во много раз меньше скорости присоединения HBr к незамещенному этилену:



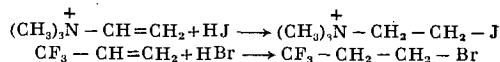
Аналогично можно объяснить направление присоединения бромистого водорода к трихлорэтилену:



Из этих примеров ясно, что решающую роль играют не статич., а динамич. факторы.

Поэтому наиболее общая современная формулировка М. п. должна быть дана с учетом этих факторов, а именно: присоединение элементов галогеноводородов (и нек-рых других веществ) к непредельным соединениям происходит таким образом, что преимущественно образуются катионы, наиболее устойчивые из всех возможных. Такая общая формулировка охватывает также и случаи присоединения (представлявшиеся ранее аномальными) галогеноводородов к непредельным соединениям, в молекулах которых ненасыщенные атомы углерода

связаны с сильными электронно-акцепторными группами, напр.:



В случае присоединения HBr к олефинам в присутствии перекисей М. п. неприменимо, т. к. реакция в этом случае имеет не гетеролитич., а свободно-радикальный характер.

Лит.: Марковников В. В., Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, в сб.: Избранные труды, М., 1955; Рутто в О. А., Теоретические проблемы органической химии, М., 1956, гл. IV. О. А. Рутто.

МАСКИРОВКА (в химическом анализе) — связывание мешающих ионов в малодиссоциирующий комплекс при открытии, определении и отделении к.-л. компонента. При этом часто исключаются трудоемкие процессы отделения мешающих ионов осаждением или экстракцией. Иногда относят к М. также перевод мешающего иона в другое валентное состояние, в к-ром этот ион не мешает определению. Во всех случаях М. позволяет сократить затраты времени и труда на отделение мешающих ионов. Кроме того, во многих случаях при использовании М. получаемые результаты более точны. М. широко применяют при осаждении определяемого компонента, при титриметрич., фотометрич. и электрохимич. методах определения.

До сих пор не существует классификации методов и общепринятых критериев оценки различных веществ для М. одного и того же иона в присутствии других. В принципе, М. мешающего (препятствующего) иона в присутствии данного определяемого иона может быть решена расчетным путем. В случае реакций осаждения определяемого иона для расчета необходимо знать произведения растворимости осадков мешающего и определяемого ионов с данным осадителем, константы кислотной диссоциации осадителя и маскирующего вещества и, наконец, константы диссоциации комплексов препятствующего и определяемого ионов с маскирующим веществом. Однако эти характеристики обычно недостаточно изучены, особенно в сложных равновесных системах. Поэтому поиски маскирующего вещества и оптимальных условий его применения обычно ведут опытным путем, на основании общих данных об отношении ионов к данному осадителю и различным маскирующим веществам; иногда применяют частичные расчеты отдельных равновесий, график. интерполяцию и т. п. Выбор маскирующего вещества зависит от конкретных условий анализа.

Так, железо (Fe^{III}) мешает определению никеля осаждением диметилглиоксимом, т. к. при рН осаждения диметилглиоксима никеля осаждается и гидроокись железа. В этом случае для М. железа применим широкий круг маскирующих веществ, образующих с ним устойчивый комплекс, напр. пирофосфат, винная к-та и др. Однако, напр., комплексон III неприменим, т. к. в этом случае задерживается осаждение никеля. Не применяют также фторид, т. к. возможно осаждение гексафтороферриатов щелочных металлов. Если же необходимо замаскировать железо при иодометрич. определении меди, то последнее обстоятельство не имеет значения, и фторид вполне применим. Наконец, если необходимо замаскировать железо при фотометрич. определении кобальта, то не применяют тартратов из-за окраски их комплексов с железом; наоборот, фторид, пирофосфат или др. вполне допустимы. В последнем случае удобно применять восстановители 3-валентного железа, что, разумеется, недопустимо при иодометрич. определении меди.

Одно и то же маскирующее вещество может применяться для различных, а иногда и для противоположных целей, в зависимости от выбранной реакции. Так, при фотометрич. определении вольфрама роданидным методом ниобий можно маскировать щавелевой к-той. Однако при осаждении ниобия купферомом щавелевая к-та хорошо маскирует вольфрам.

Применение М. значительно расширилось в связи с введением в практику комплексонов. Так, этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон III) образует малодиссоциирующие комплексы с ионами

многих металлов, а с ионами уранила и бериллия — весьма слабые комплексы. Поэтому большие количества мешающих ионов можно связать комплексомом III и определять бериллий или уран. При комплексометрич. титровании металлов нек-рые мешающие ионы можно связать цианидом калия, триэтиламиноном и др.

В использовании М. появилось два ионов направления: а) Буферная М. — свободное маскирующее вещество, иногда действует слишком сильно, вследствие чего неполностью проходит основная реакция. В таких случаях прибавляют комплекс маскирующего вещества с к.-л. другим ионом, не мешающим основным процессам, но несколько уменьшающим концентрацию свободного маскирующего вещества. Так, для отделения бария в виде хромата от больших количеств стронция рекомендуется вводить комплексом III для маскировки стронция; в результате уменьшается его соосаждение с хроматом бария. Однако комплексом III значительно связывает также барий, что приводит к его неполному осаждению. Поэтому одновременно вводят также ионы магния, к-рые образуют с этим реактивом соединение невысокой прочности. Комплексом III в достаточной степени связывает стронций, но не мешает количественному осаждению хромата бария. Аналогично, фторид в качестве маскирующего вещества иногда слишком сильно связывает определяемый компонент; в этом случае используют ионы тетрафторбората. б) Д е м а с к и р о в к а — применяется, в частности, при титровании смеси ионов металлов растворами комплексомов. Так, при титровании смеси свинца и цинка сначала ионы цинка маскируют цианидом и титруют ионы свинца. Затем прибавляют формальдегид, к-рый реагирует с цианидом, разрушая, т. обр., цианидный комплекс цинка, т. е. демаскирует цинк. Освободившийся цинк титруют комплексомом III; такой прием позволяет определить оба компонента в одной порции раствора.

Лит.: Ф а й г л ь Ф., Капельный анализ, пер. с нем., М., 1937; С h e n g К. L., *Analyt. Chem.*, 1961, 33, 783.

А. К. Бабко.

МАСЛА ВЫСЫХАЮЩИЕ — растительные масла, способные отверждаться (высыхать) с образованием на поверхности, на к-рую они нанесены тонким слоем, твердых и эластичных пленок. Благодаря этому свойству М. в. применяются в качестве *пленкообразующих веществ* для приготовления лакокрасочных материалов (*олиф, масляных красок, лаков, эмалей, грунтовок и шпатлевок*).

Растительные масла в зависимости от способности к высыханию делят на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. Кроме того, в зависимости от их состава, скорости высыхания и свойств пленок, образующихся при высыхании, их делят на пять групп (название группы определяется по наиболее характерному для нее виду масел): 1) группа тунгового масла (тунговое, ойтисиковое); 2) льняного (льняное, конопляное, перилловое, лаллеманциевое и др.); 3) макового (маковое, подсолнечное, кукурузное, соевое, рыжиковое, сафлоровое и др.); 4) оливкового (оливковое, хлопковое, рапсовое, арахисовое); 5) касторового масла. О способности масел к высыханию судят по различным химич. показателям: *иодному числу; родановому числу*, характеризующему ненасыщенность масла по количеству иода (в г), эквивалентному количеству родана, присоединенному к 100 г масла; *гексабромному числу*, характеризующему содержание в маслах жирных к-т с тремя и более двойными связями; *диеновому числу*, характеризующему содержание соединений с сопряженными двойными связями в масле по количеству малеинового ангидрида (выраженному в г иода), прореагировавшего со 100 г масла (об основных физич.

и химич. свойствах, составе М. в. и их показателях см. *Жиры растительные, Жиры*).

Тунговое масло высыхает быстрее других и дает наиболее прочную пленку с рисунком, напоминающим ледяные узоры. Образования узоров избегают предварительной совместной полимеризацией с льняным маслом. Льняное масло наиболее распространено из М. в. Оно быстро высыхает в присутствии сиккативов и дает прочные пленки. Маковое масло характеризуется замедленным высыханием и дает пленку меньшей прочности, оливковое и касторовое масла пленок не образуют. Пленки масел группы льняного после высыхания становятся нерастворимыми и неплавкими, что указывает на образование полимера сетчатого строения. С повышением темп-ры пленка обугливается, не переходя в жидкую фазу. Пленки масел группы макового при нагревании плавятся, иногда они размягчаются и без нагревания; эти пленки растворимы. Масла типа макового используются в смеси с активными маслами — тунговым, льняным и др. Пленки из масел группы оливкового могут быть получены только после глубокой химич. переработки масел. Эти масла используются только в смеси с М. в. в качестве небольших добавок. Вследствие того что касторовое масло без термич. обработки не высыхает, оно с успехом применяется как пластификатор в произ-ве целлюлозных и нек-рых смоляных лаков. В обработанном виде, после дегидратации, касторовое масло может быть отнесено по ряду свойств к группе льняного и к группе тунгового масел.

По химич. природе М. в. являются смесью полных сложных эфиров глицерина (триглицеридов). Способность высыхать обусловлена у М. в. тем, что они содержат в составе молекул триглицеридов значительное количество остатков высокопепредельных жирных к-т. К ним относятся: *линолевая кислота, линоленовая кислота, олеостеариновая, лиганоная* и др. (см. *Высшие жирные кислоты*). Они присутствуют в М. в. в сочетании с предельными к-тами (пальмитиновой, стеариновой и др.) и непредельными к-тами, имеющими одну двойную связь (в частности, с олеиновой к-той). В процессе высыхания (продолжающемся несколько дней) М. в. поглощают кислород (10—17%), в результате чего образуются перекисные и гидроперекисные соединения и одновременно выделяются летучие продукты окислительного распада молекул. Количество присоединившегося кислорода, к-рый содержится в высыхающем слое, наз. кажущимся к и с л о р о д н ы м ч и с л о м, в отличие от истинного кислородного числа, характеризующего общее количество присоединившегося кислорода с учетом той его доли, к-рая удаляется с летучими продуктами. Образующиеся органич. перекиси и гидроперекиси инициируют окислительную полимеризацию М. в. по местам двойных связей. Слой масла становится все более вязким и превращается в мягкую пленку. Эта пленка постепенно отвердевает, становясь у нек-рых М. в. неплавкой и нерастворимой вследствие образования сетчатого полимера. Пленка льняного масла наз. л и н о к с и н о м. Скорость высыхания масел увеличивается с повышением содержания ненасыщенных к-т, количества двойных связей и их расположения. Сопряженные двойные связи обеспечивают более быстрое высыхание, чем изолированные. Продолжительность высыхания может быть значительно сокращена введением *сиккативов* или нагреванием до 60—100°.

Высыхание масла ускоряется под действием солнечного света (УФ-лучи), при уменьшении влажности воздуха, а также от добавления солей свинца, марганца, кобальта, к-рые могут присутствовать в пленке в качестве сиккативов или пигментов. К веществам, действующим в качестве антиоксидантов, замедляю-

щих высыхание, относятся фенолы, амины и нек-рые пигменты (сажа, краплаки и др.). При отверждении пленка желтеет вследствие образования хромофорных групп (что нежелательно в практич. отношении). В процессе высыхания наблюдаются нек-рые явления, характерные для старения пленки (напр., окислительная деструкция масел под влиянием кислорода воздуха). Со временем эти процессы приводят к потере пластичности, эластичности и к разрушению пленок. Нек-рые лаки стареют в течение 2—3 недель, другие лаки и масляные краски служат 5—7 лет.

Ввиду того, что большинство растительных масел служит пищевым сырьем, они постепенно утрачивают роль самостоятельных пленкообразователей. Их используют в качестве модифицирующих и пластифицирующих добавок к синтетич. лаковым смолам. Для этого наряду с М. в. применяют также полувсыхающие и невысыхающие масла. Помимо М. в., большое количество высоконепредельных жирных к-т содержит

Пэйи Г. Ф., Технология органических покрытий, пер. с англ., т. 1—Масла, смолы, лаки и полимеры, Л., 1959; Шапелетье Г., Рабата Г., Химия лаков, красок и пигментов, пер. с франц., т. 1, М., 1960; Лакокрасочные материалы. Сырье и полупродукты. Справочник, под ред. И. Н. Сагира, М., 1961. И. И. Головистиков.

МАСЛА ДРЕВЕСНО-СМОЛЬНЫЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ — см. Смола древесная.

МАСЛА КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ — смесь ароматич. углеводов, гл. обр. двух- и трехкольчатых и гетероциклич. соединений с примесью фенолов. М. к. т. — маслянистые жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета с характерным фенольным запахом; выделяются из фракций каменноугольной смолы или из масел, полученных из фракций этой смолы путем отделения из них компонентов, кристаллизующихся при охлаждении, и извлечения из них фенолов и оснований. Наименования, источники получения, свойства и назначение важнейших М. к. т. приведены в таблице.

Наименование. Источники получения	Назначение	Плотность	Пределы кипения, °С	Тем-ра начала кристаллизации, °С
Поглотительное масло. Из поглотительной фракции путем ее обесфеноливания	Извлечение бензола из коксового газа, приготовление других технич. масел.	1,05	230—300	Ниже +15
Нафталиновое поглотительное масло. Из антраценовой фракции после кристаллизации	Извлечение нафталина из коксового газа	1,06—1,10	270—370	То же
Шпалопропиточное масло. Из антраценовой и поглотительной фракции при совместной кристаллизации	Пропитка шпал и строительных изделий из дерева для предохранения от гниения	1,06—1,10	210—400	Ниже +35
Отопительное масло. Из пековых дистиллятов и различных каменноугольных масел и фракций	Для энергетических целей	1,10—1,20	230—400	Ниже +40
Масло для подсвечивания пламени. Из различных фракций и пека	Карбюрирование газа, идущего на обогрев мартеновских печей	1,05—1,15	200—400	+20
Масла для производства сажи. Из пек-дистиллятов, антраценовых масел и фракций	Получение активной сажи	1,10—1,15	210—400	+40
Газгольдерное масло. Из узких фракций, полученных при редистилляции антраценовой фракции, после их кристаллизации	Для заполнения затворов сухих газгольдеров	1,10—1,20	300—380	Ниже —30
Тяжелый сольвент. Из фенольной фракции после извлечения фенолов и оснований и кристаллизации	Для изготовления битумных лаков	1,02—1,05	170—240	Ниже 0
Тяжелые растворители. Из поглотительной и антраценовой фракций	Для изготовления дегтей и клебемасс	1,06—1,10	210—400	+35
Масла для ядохимикатов. Из поглотительной и антраценовой фракций	Изготовление карболинеума и ядохимикатов	1,06—1,10	210—400	+35
Масла для флотореагентов. Из поглотительной фракции	Для обогащения угля и руд путем флотаций	1,05	230—300	От +5 до —5
Дизельные масла. Из поглотительного масла	Дизельное топливо	1,05	230—300	От +5 до —5

И. М. Носалевиц.

жиры рыб и морских животных (ворвань), однако из-за высокого содержания предельных и низкопредельных кислот они образуют мягкие неводостойкие пленки и используются только после предварительной селективной обработки.

Лит.: Зинovieв А. А., Химия жиров, М.—Л., 1939; Киселев В. С., Олифа и лаки, 3 изд., М.—Л., 1940; Дринберг А. Я. и Варламов В. С., Жиры и масла как пленкообразователи, М.—Л., 1940; Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., М., 1955;

МАСЛА МИНЕРАЛЬНЫЕ (нефтяные) — смеси высокомолекулярных углеводов различных классов, применяемые для смазки двигателей, промышленного оборудования и кранов, для электроизоляционных целей, в качестве рабочих жидкостей в гидросистемах, при обработке металлов, в медицине, парфюмерии и др.

Сложный химич. состав М. м. исключает возможность разделения их на индивидуальные углеводороды,

поэтому о химич. составе масел судят по содержанию в них отдельных групп углеводородов: парафиновых, нафтеновых, ароматических, а также асфальто-смолистых веществ, выделяемых хроматографич. способом. Групповой химич. состав одного из типичных образцов М. м. (об. %):

Моноциклич. нафтены	18,4
Бициклич. нафтены	9,9
Три- и более циклич. нафтены	16,5
Моноциклич. ароматич. с нафтеновыми кольцами	10,5
Дициклич. ароматич. с нафтеновыми кольцами	8,1
Трициклич. ароматич. с нафтеновыми кольцами	6,6
Полициклич. ароматич. с большим числом колец	8,0
н-Парафиновые цепи	13,7
Изопарафины	8,3

Чем выше плотность и вязкость масла, тем обычно сложнее его химич. состав, т. к. с увеличением мол. веса углеводородов резко возрастает количество их изомеров. В общем случае содержание отдельных групп углеводородов и др. соединений в М. м. определяется природой нефтяного сырья, глубиной и способом очистки. Высокомолекулярные парафины, а также нек-рые ароматич. и нафтеновые углеводороды при достаточно высокой темп-ре растворимы в более легких углеводородах. Однако при понижении темп-ры они выделяются из р-ра в виде твердой фазы, образуя кристаллич. решетку и снижая текучесть масла (см. *Вязкость структурная*). Поэтому процессы депарафинизации, а также очистки масел от смолистых продуктов являются основными при их производстве.

По способу получения М. м. делят на дистиллятные и остаточные. В первом случае для получения М. м. используют дистилляты вакуумной перегонки мазутов, во втором — т. наз. масляные гудроны — тяжелые остатки от перегонки нефти. Многие товарные М. м. получают смешением дистиллятных и остаточных масел. Такие масла называют смешанными, или компаундованными. По способу очистки М. м. условно делят след. образом: сернокислотной очистки, селективной очистки, адсорбционной очистки, гидрогенизационной очистки. Условность такой классификации определяется тем, что в производстве масел возможно сочетание селективной очистки с гидрогенизационной, селективной с кислотной или адсорбционной доочисткой и т. д. Выбор способа очистки масел определяется химич. составом сырья, назначением масла и экономич. целесообразностью. Основную массу М. м. очищают селективным или сернокислотным способами, иногда с применением адсорбционной доочистки. На основании изучения эксплуатационных свойств масел установлено, что масла адсорбционной и гидрогенизационной очистки обладают более высокой стабильностью и дают меньшее количество нагаров, лака и низкотемпературных отложений в двигателях.

Современные методы переработки нефти и, в частности, деструктивная переработка и гидрирование позволяют получать М. м. практически из любой нефти. Однако, исходя из высоких требований к эксплуатационным качествам М. м. и соображений стоимости, для их производства используют специально отобранные т. н. масляные нефти с высоким содержанием масляных дистиллятов и остатков, с минимальным содержанием смол, парафина, серы и др. нежелательных компонентов. В Советском Союзе для производства М. м. используют нефти бакинских, эмбинских и гл. обр. восточных (Урал и Поволжье) месторождений. М. м. из восточных нефтей имеют преимущества перед бакинскими по вязкостно-температурным свойствам (табл. 1), стабильности и нек-рым другим эксплуатационным качествам, особенно в случае использования тех и других с присадками.

По химич. природе масла из восточных нефтей существенно отличаются от бакинских. В последних

Таблица 1

Масла	Т. заст., °С	Вязкость в сст при темп-ре, °С					
		100°	0°	-5°	-10°	-15°	-20°
АС-6 (бакинск.)	-32	7,1	1434	2843	5205	—	22665
АС-6 (вост.)	-32	6,6	670	1069	1716	2996	5771
СУ (бакинск.)	-25	7,6	2162	3842	7385	16800	44200
ДС-8 (восточн.)	-32	8,3	1189	1700	2892	5920	15830
ДП-11 (бакинск.)	-18	11,0	4124	—	15287	34123	—
ДСП-11 (вост.)	-18	10,6	1800	—	6400	13700	—

содержится больше нафтеновых углеводородов с более короткими боковыми цепями (табл. 2).

Таблица 2

Масла	Индекс вязкости	Содержание серы, %	Кольцевой состав по методу $n-d-m$, %		
			ароматич. Сар.	нафтеновых, Снаф.	боковых парафиновых цепей, Спар.
Автол 10 (бакинск.)	41	0,21	11	33	56
Автол 10 (восточн.)	93	0,88	14	19	67

* Состав определен по показателю преломления (n), плотности (d) и мол. весу (m) (метод $n-d-m$).

Поэтому бакинские масла характеризуются низким индексом вязкости (см. *Вязкость нефтепродуктов*). Исходя из различия в химич. составе, понятно, почему окисление бакинских и восточных масел идет по-разному. Возможно также, что различное направление окисления этих масел зависит от содержания в них серы. В условиях работы масла в двигателях в бакинских маслах образуются преимущественно карбены и карбоиды, а в маслах из восточных нефтей — гл. обр. окислители и асфальтены. В масла для современных двигателей вводят присадки, улучшающие свойства масла.

Товарные М. м. характеризуются рядом физико-химич. показателей, определяемых условиями применения, химич. природой сырья и способом очистки; важнейшие из них: вязкость, зольность, коксуемость, темп-ра вспышки, стабильность, темп-ра застывания (см. *Нефтепродукты*). По назначению М. м. делят на смазочные и несмазочные. Каждый из указанных классов включает ряд групп и подгрупп масел, предназначенных для использования в различных областях техники. К смазочным относятся след. масла: а) для двигателей внутреннего сгорания (моторные): авиационные, автотракторные (автолы), дизельные; б) для оборудования промышленных предприятий и приборов (индустриальные, приборные); в) для высоконагруженных механизмов (трансмиссионные, осевые); г) для поршневых паровых машин (цилиндрические); д) для паровых и водяных турбин (турбинные); е) для воздушных компрессоров и холодильных машин (компрессорные). К несмазочным относятся след. масла: а) электроизоляционные (трансформаторные, конденсаторные, кабельные); б) для гидравлических систем; в) для технологич. целей (абсорбенты, для закалки металлов, мягчители и т. п.); г) для фармакопей и парфюмерии (белые масла).

В связи с тем, что высоконапряженные карбюраторные двигатели иногда требуют масел столь же высоких качеств, как и дизели, возникла необходимость в классификации моторных масел по эксплуатационным качествам, условиям применения, независимо от типа двигателя, подобно тому, как это принято в большинстве зарубежных стран. В соответствии с этим разработан проект новой классификации, в основу которой положено деление масел на группы: а) по моторным качествам, оцениваемым стандартными методами на специальных двигателях; б) по вязкостной характеристике.

В табл. 3 приведен проект новой классификации моторных масел в сопоставлении с группами масел, принятыми за рубежом. В каждой колонке приведены марки масел, рекомендуемые по новой классификации, и указаны сорта, к-рым они соответствуют по классификации SAE и API.

Таблица 3

Вязкость при 100°, сст	Группы масел						по классификации SAE
	А	Б	В	Г	Д	Е	
6±0,5	М-6А	М-6Б	М-6В	—	—	—	SAE-20
8±0,5	М-8А	М-8Б	М-8В	М-8Г	М-8Д	—	SAE-20
10±0,5	М-10А	М-10Б	М-10В	М-10Г	М-10Д	—	SAE-30
12±0,5	—	М-12Б	М-12В	М-12Г	М-12Д	—	SAE-30
14±0,5	—	М-14Б	М-14В	М-14Г	М-14Д	—	SAE-40
16±0,5	—	М-16Б	М-16В	М-16Г	М-16Д	М-16Е	SAE-40
20±0,5	М-20А	М-20Б	М-20В	М-20Г	М-20Д	М-20Е	SAE-50
По классификации API	MM	MS	DG	DM	DS	—	—

Назначение масел: А — для карбюраторных двигателей и дизелей, работающих на малосернистых топливах; Б — для форсированных карбюраторных двигателей и малофорсированных дизелей; В — для дизелей средней напряженности; Г — для форсированных дизелей; Д — для высокофорсированных дизелей; Е — для двигателей с лубрикаторной цилиндрической смазкой, работающих на высокосернистых тяжелых топливах. Масла групп Б—Е содержат специальные присадки в возрастающих количествах (от 3 до 25%).

За рубежом эти группы масел имеют след. наименования: А — Premium; Б — Nevi Duti; В — Supplement I; Г — Series II; Д — Series III; Е — Marine Diesel.

Товарный ассортимент включает более 130 наименований различных масел. На современных нефтеперерабатывающих заводах получают обычно 4—6 потоков очищенных масел, от самых легких дистиллятных до самых тяжелых остаточных. Смешивая эти масла в различных сочетаниях и количествах, добавляя в них необходимые присадки, получают товарные масла разного назначения. Физико-химич. свойства и важнейшие технические характеристики М. м. строго регламентированы Государственными стандартами (ГОСТ).

Масла смазочные. Авиационные масла. В поршневых и реактивных авиационных двигателях смазочные масла используются при высоких темп-рах и уд. нагрузках. Темп-ра масла на выходе из двигателя достигает 120°, а уд. нагрузки в нек-рых узлах трения поршневых двигателей 900 кг/см². В работе масло соприкасается с различными металлами, в том числе цветными, что способствует интенсивному окислению масла, засорению его продуктами, карбонизации масла и износа двигателя. Авиационные масла получают из дистиллятов и остатков от перегонки отборных масляных нефтей (бакинских, эмбенских, восточных), подвергая их тщательной очистке. Основные методы очистки: сернокислотный (бакинское М. м.) и селективный (грозенское и восточное М. м.). Масла, предназначенные для эксплуатации в летних и зимних условиях, отличаются по уровню вязкости, темп-ре застывания и др. свойствам. Сорты авиационных масел и нек-рые их свойства приведены в табл. 4.

Масло МС-20С вырабатывается из восточных сернистых нефтей. Для реактивных двигателей наряду с маслом МК-8 предназначается также масло МС-8 из восточных сернистых нефтей. Авиационные масла МС-20, МС-20С, МК-22 используются также для нек-рых быстроходных форсированных дизелей.

В этом случае к маслам добавляют присадки, позволяющие применять их при использовании высокосернистых дизельных топлив и в особо тяжелых условиях работы двигателей.

Автотракторные масла (автолы). По способу получения автотракторные масла разделяют на дистиллятные и компаундированные, по способу очистки — на сернокислотные и селективные. В зависимости от типа двигателя, условий эксплуатации и времени года применяют тот или иной сорт масла. Зимой используют масло малой вязкости с низкой температурой застывания. Летом масло должно быть более вязким. Для двигателей с высокой степенью сжатия необходимы масла с присадками. Автотракторные масла получают из бакинских и восточных нефтей. Масла селективной очистки отличаются высоким индексом вязкости, малой коксуемостью и хорошей приемистостью к присадкам. Сорты автолов разделяют по вязкости, способу очистки (АК — кислотной очистки; АС — селективной очистки) и наличию присадки [З — загущающей (вязкостной), П — полифункциональной].

Свойства нек-рых автотракторных масел приведены в табл. 5.

Перечисленные в табл. 5 масла применяют: АКЗп-6 и АКЗп-10 — для автомобильных двигателей в северных районах зимой; АСп-6 — для автомобильных двигателей в средней полосе зимой; АКп-10, АС-10, АСп-10 — для автомобильных двигателей летом и тракторных зимой; АК-15 — для тракторных карбюраторных двигателей летом.

Дизельные масла. Эти масла предназначены для быстроходных транспортных высокофорсированных дизелей, имеющих вкладыши подшипников из корродирующих сплавов; быстроходных транспортных и стационарных дизелей средней форсировки с достаточно устойчивыми против коррозии подшипниками; стационарных дизелей различной мощности со средним и малым числом оборотов. Дизельные масла получают компаундированием. В ряде случаев

Таблица 4

Свойства масел	МС-14	МС-20	МС-20С	МС-24	МК-22	МК-8
Вязкость при 100°, сст	14	20	20	24	22	8,3
Температура вспышки, °С	200	225	250	240	230	135
Температура застывания, °С	-30	-18	-18	-17	-14	-55
Плотность, d ₄ ²⁰	0,890	0,895	0,895	0,900	0,905	0,885

Индекс С означает, что масло селективной очистки, К — кислотной очистки.

Таблица 5

Свойства масел	Бакинские					Восточные			
	АКЗп-6	АКЗп-10	АСп-6	АКп-10	АК-15	АСп-10	АС-10	АСп-6	АСп-10
Вязкость, сст: при 100°	6	10	6	10	15	10	10	6	10
при 0°	800	1000	1500	—	—	—	—	700	—
Индекс вязкости	>100	>100	50	35	—	60	80-90	80-90	80-90
Зольность, %	0,26	0,26	0,26	0,26	—	0,26	0,005	0,4	0,4
Т. заст., °С	-40	-40	-35	-25	-5	-25	-15	-30	-15
Т. всп., °С	170	170	185	200	220	200	200	180	200