

В ЛИСИЧКИ
В БЕТОНЕ

Сам

???

М

?

2



М

О

А



ХИМИКИ
ИЗОБРЕТАЮТ

НАУКА
СОВЕТСКИЙ СОЮЗ

Г.В. ЛИСИЧКИН
В.И. БЕТАНЕЛИ

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	4
1. Изобретают химики-неорганики	8
2. Изобретают химики-аналитики	14
3. Изобретают химики-органики	16
4. Изобретают химики-технологи	22
5. Изобретатели — сельскому хозяйству	28
6. Изобретатели охраняют природу	30
7. Изобретатели в химической лаборатории	37
8. Место действия — поверхность	41
9. Измерения в химии и химия для измерений	46
10. Химики изобретают устройства	49
11. Разные задачи	52
Ответы и решения	
1. Изобретают химики-неорганики	57
2. Изобретают химики-аналитики	64
3. Изобретают химики-органики	66
4. Изобретают химики-технологи	73
5. Изобретатели — сельскому хозяйству	79
6. Изобретатели охраняют природу	81
7. Изобретатели в химической лаборатории	87
8. Место действия — поверхность	91
9. Измерения в химии и химия для измерений	95
10. Химики изобретают устройства	100
11. Разные задачи	104
Список использованных изобретений	108

ХИМИКИ ИЗОБРЕТАЮТ

Рецензенты:
учитель химии школы № 68 Тулы Н. И. Семенова; начальник патентного отдела МХТИ им. Д. И. Менделеева кандидат технических наук Дубровская В. В.

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Книга, которую вы держите в руках, — это сборник химических задач. Но не обычных школьных упражнений и даже не олимпиадных заданий, а задач, построенных на изобретениях, сделанных специалистами-химиками. Важно, что изобретения всегда создаются для того, чтобы решить конкретную, возникшую на заводе или в лаборатории, проблему. Решая задачи, вы познакомитесь примерно с двумястами проблемами, которые действительно стояли, а некоторые и теперь еще стоят перед химиками. Тематика задач охватывает довольно широкий круг разделов химии и технологии — от неорганической химии до устройства аппаратов. Найдете вы и задачи, связанные с охраной природы, агрохимией, техникой. Каждый, кто хотя бы немного интересуется химией, обнаружит в этой книге задачи, решение которых несомненно доставит удовольствие.

Не думайте, что повторить изобретение, как говорят, «изобрести велосипед» — это легкое дело. Во многих случаях для решения задач вам придется не только проявить смекалку, но и использовать учебные пособия, справочники и др. Эти задачи вы можете рассматривать как тесты для проверки ваших творческих способностей и одаренности к изобретательству.

Лисичкин Г. В., Бетанели В. И.

Л63 Химики изобретают: Кн. для учащихся. — М.: Просвещение, 1990. — 112 с.: ил. — ISBN 5-09-002629-7

Книга представляет собой первый опыт составления сборника изобретательских задач по химии. Около двухсот авторских свидетельств и патентов авторы сборника использовали в качестве сюжетов задач, которые рассчитаны на старшеклассников, проявляющих интерес к химии. Она будет полезна на занятиях химических кружков и факультативов, на уроках в классах с углубленным изучением химии, для подготовки к вступительным экзаменам по химии в высшие учебные заведения. Книга может служить своеобразным тестом для выявления изобретательского таланта.

Книга представляет интерес и для студентов вузов, учащихся ПТУ и техникумов химического профиля, словом для всех, кто хочет овладеть химическим творчеством.

Л 4306020000—541 240—90
103(03) — 90

ББК 24

Учебное издание

Лисичкин Георгий Васильевич
Бетанели Витали Иванович

ХИМИКИ ИЗОБРЕТАЮТ

Зав. редакцией А. Н. Соколов. Редактор Т. В. Литвиненко. Младший редактор Л. И. Заседателева. Художники О. М. Шмелев, К. Р. Борисов. Художественный редактор И. В. Короткова. Технический редактор Л. П. Бирюкова. Корректор Е. В. Мамитова

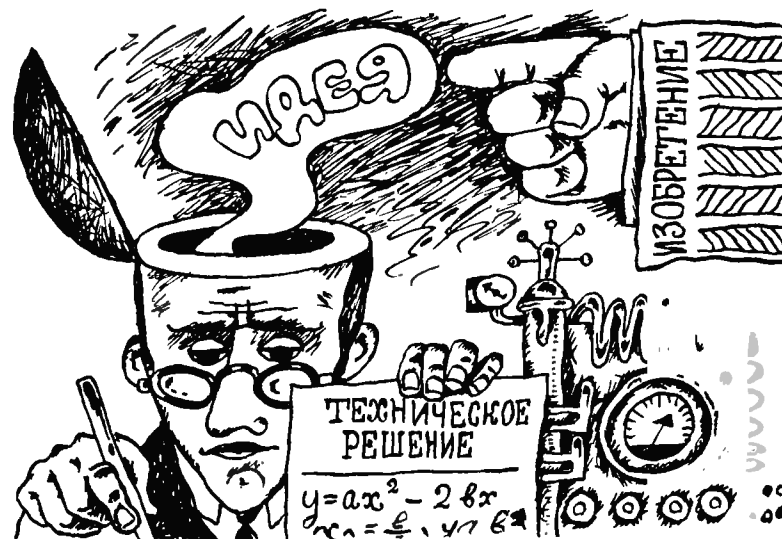
ИБ № 12510

Сдано в набор 27.11.89. Подписано к печати 25.05.90. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 7. Усл. кр.-отт. 7,63. Уч.-изд. л. 7,36. Тираж 150 000 экз. Заказ 2344. Цена 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41. Смоленский полиграфкомбинат Госкомиздата РСФСР. 214020, Смоленск, ул. Смольянинова, 1.

ISBN 5-09-002629-7

© Лисичкин Г. В.; Бетанели В. И., 1990



Авторам этой книги довелось примерно четверть века назад приобщиться к коллективу химиков — преподавателей и научных работников — организаторов Всесоюзной химической олимпиады. Довольно быстро стало ясно, что самое сложное при подготовке олимпиады — сочинить комплект в меру трудных, желательно оригинальных и с подвохом, научно грамотных задач.

В олимпиадных задачах любого ранга можно встретить остроумную и изящную химическую головоломку, которая надолго — а, может быть, и навсегда — остается в памяти участника этих соревнований.

Однако мы обратили внимание на то, что олимпиадные задания и задачи, которые ставит перед химиками повседневная практика, довольно сильно различаются. Задачи олимпиад, хотя и требуют от школьника полного напряжения интеллекта, зачастую слишком уж искусственны, оторваны от насущных проблем лабораторий и заводов.

Несомненно, большинство олимпиадных задач развивают мышление: попробуйте, например, придумать способ распознавания содержимого двенадцати неподписанных склянок, не прибегая к помощи других реактивов! Но найдется ли в стране хотя бы одна аналитическая лаборатория, где такая задача может возникнуть?

Тогда и появилась идея — попытаться собрать задачи, которые были решены на практике специалистами. По этому пути мы и пошли. Работа облегчалась тем, что в Советском Союзе выпускается специальное периодическое издание — бюллетень «Открытия, изобретения». В этом бюллетене описаны решения задач, которые признаны государством изобретениями. Нам удалось проанализировать приблизительно 15 тысяч изобретений.



Знакомство с изобретениями показало, что значительная их часть касается веществ и процессов, которые не изучаются не только в средней, но и в высшей школе. Такие изобретения мы не могли использовать для книги. Кроме того, многие изобретения представляют собой незначительное усовершенствование уже известного способа или устройства; элемент творчества в этих изобретениях невелик. Нам же хотелось подобрать изобретения «с изюминкой». Поэтому в сборник попали только 172 задачи, основанные на 199 изобретениях.

Когда подходящие изобретения были отобраны, осталось немного: сгруппировать их по тематике и перевести со специфического патентного языка на язык, понятный широкому читателю. Дело в том, что патентное законодательство требует отточенных, предельно формализованных выражений, которые хотя и полезны для специалистов и патентоведов, с трудом воспринимаются человеком, малознакомым с конкретной тематикой. Вот например, формула изобретения № 191889:

Способ определения влажности почвы, при осуществлении которого навеску почвы смешивают с химическим веществом, реагирующим с почвенной влагой, и определяют температуру реакции, зависящую от количества воды, отличающийся тем, что свободную и рыхлосвязанную влагу выделяют из почвы с помощью ацетона, а в качестве химического вещества, реагирующего с водой в почвенно-ацетоновой вытяжке, используют нитрат аммония.

Вместо этого текста мы излагаем идею изобретения, которая основана на понижении температуры при растворении в воде нитрата аммония (см. задачу 2.5).

Если же кого-либо из читателей заинтересует первоначальная формулировка задачи или появится интерес к поставленной проблеме, можно познакомиться с изобретением, положенным в основу задачи. В конце книги есть перечень использованных нами изобретений, на каждое из которых дается ссылка в условии или решении. В целях экономии места в перечне приведена фамилия только первого автора, хотя большинство химических изобретений делается коллективно. Ведь недостаточно лишь предложить идею решения той или иной задачи, нужно поставить еще множество экспериментов, осмыслить их и только потом окончательно сформулировать изобретение. А все эти процессы, как правило, требуют коллективного труда.

Типовая задача сборника представляет собой краткую формулировку конкретной производственной, технической или лабораторной проблемы. Поэтому во многих случаях к условию и решению дается небольшой комментарий, который позволяет лучше понять задачу.

Нам не удалось полностью избежать задач, требующих специальных знаний. В таких случаях уже в условии приводится идея изобретения, а вопрос задачи связан с какими-либо дополнительными данными. Включение таких задач в сборник диктовалось либо актуальностью решенной в изобретении проблемы, либо изяществом ее решения.



Все задачи сгруппированы в 11 разделов. Надо сказать, что многие задачи, как это часто бывает в жизни, касаются одновременно нескольких областей химии. Ведь наука едина и всякая классификация — это условность. Тем не менее, мы рекомендуем читателям решать изобретательские задачи не выборочно, а систематически, по разделам, в соответствии с логикой их изложения.

Во многих случаях читатели смогут найти ответ, не предусмотренный ни авторами изобретения, ни авторами задачника. Этому не следует удивляться — вы решаете реальные лабораторные или заводские проблемы, а жизнь многообразна и ее, в отличие от традиционных учебных задач, нельзя втиснуть в узкие рамки учебника.

Еще одно отличие изобретательских задач от обычных состоит в том, что при их решении не только можно, но просто необходимо пользоваться учебниками, справочниками, энциклопедиями и любыми другими литературными источниками.

Подобный задачник, насколько нам известно, в нашей стране выпускается впервые. Не приходилось нам слышать и о подобных изданиях за рубежом. Поэтому нам вряд ли удалось избежать неудач. Мы надеемся на сотрудничество читателей и приглашаем к нему. Заранее благодарим каждого, кто укажет нам на ошибки, погрешности и недочеты этой книги. Если читатель располагает интересными изобретательскими задачами, мы будем рады включить их в следующее издание со ссылкой на автора.

Мы считаем своим долгом выразить признательность замечательным химикам-педагогам, общение с которыми стимулировало написание этого задачника — С. С. Чуранову, В. Б. Голубеву, М. Г. Гольдфельду, В. И. Дайнеко, И. В. Свитанько, Г. В. Кудрявцеву (Москва); А. В. Суворову, А. А. Потехину, А. С. Днепровскому (Ленинград); Г. Б. Вольеру (Ярославль); Г. И. Денису (Вильнюс); Б. Н. Соломонову (Казань); Т. А. Махмудову (Аз. ССР); В. Е. Федорову (Новосибирск) и другим коллегам.

Сердечно благодарим заслуженного изобретателя РСФСР доктора химических наук В. В. Патрикеева за полезные советы при подготовке задачника к изданию.

Благодарим также сотрудников научной библиотеки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, которые создали идеальные условия для поиска литературы по изобретениям.

Москва — Долгопрудный
август 1987

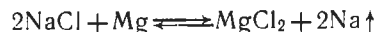
Авторы

1. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-НЕОРГАНИКИ

1.1. В промышленности для получения небольших количеств водорода иногда применяют реакцию между водным раствором едкого натра (NaOH) и сплавом железа с кремнием – ферросилицием.

Напишите уравнение реакции. Почему берут сплав, а не чистый кремний? Как интенсифицировать процесс выделения водорода?

1.2. Щелочные металлы обычно получают электролизом расплавов их солей. Однако в небольших количествах эти металлы можно получить иначе, взаимодействием расплава их соли с другим металлом. Поскольку щелочные металлы летучи, то путем их отгонки в вакууме удастся сдвинуть химическое равновесие в сторону образования металла, например, натрия:



Какой щелочноземельный металл, по Вашему мнению, наиболее пригоден для вытеснения натрия из расплава его соли?

1.3. При электролизе раствора хлорида натрия получают хлор и щелочь. Однако хлор обычно бывает загрязнен примесью углекислого газа (CO_2), так как угольные электроды (аноды) частично окисляются выделяющимся попутно кислородом.

Как избежать примеси CO_2 в электролитическом хлоре?

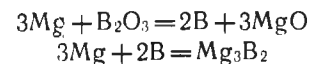
1.4. Свободный хлор получают в лаборатории действием окислителя на соляную кислоту или хлориды металлов в кислой среде. Чаще всего в качестве окислителя используют перманганат калия (KMnO_4), диоксид марганца (MnO_2), дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), бертолетову соль (KClO_3). Однако перечисленные окислители довольно дороги и дефицитны.

Предложите доступный и дешевый окислитель, при взаимодействии которого с соляной кислотой образуется хлор.

1.5. Одним из важнейших способов получения элементарной серы является взаимодействие между сернистым газом (SO_2) и сероводородом (так называемый процесс Клауса). Вариантом этого процесса является реакция между SO_2 и сульфидами щелочных металлов. По этой реакции можно получить серу из газов, содержащих оксид серы (IV).

Напишите уравнение реакции между оксидом серы (IV) и сероводородом. Какие продукты могут получиться при взаимодействии SO_2 и Na_2S ? Покажите переход электронов.

1.6. Элементарный бор получают в промышленности восстановлением кислородсодержащих соединений (в первую очередь B_2O_3 , H_3BO_3 , боратов натрия) в вакууме при температуре около 1000°C . Обычно в качестве восстановителя применяют металлический магний. Однако получающийся бор загрязнен примесью бориды магния:

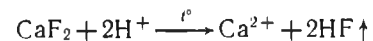


Предложите восстановитель, который может обеспечить высокую чистоту продукта. Напишите уравнение реакции и укажите степени окисления элементов в реагентах и продуктах. Как из смеси выделить полученный бор?

1.7. В некоторых производствах используют очень чистые и сухие газообразные галогеноводороды (HCl , HBr).

Предложите эффективный способ получения сухих галогеноводородов из их водных растворов.

1.8. Фтороводород можно получить, обрабатывая плавиковый шпат (CaF_2) концентрированной серной кислотой при температуре $160\text{--}280^\circ\text{C}$:

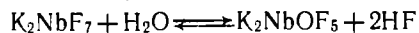


Однако этот процесс не позволяет полностью использовать сырье так как выгружаемый из печи твердый остаток (около 80% CaSO_4 , 2–6% CaF_2 и 10–12% H_2SO_4), как правило, не находит дальнейшего применения.



Какую кислоту вместо серной можно взять, чтобы рациональнее использовать сырье? Какими двумя свойствами должна обладать такая кислота?

1.9. Массовая доля плавиковой кислоты, поступающей в продажу, обычно 40%. Поскольку для многих целей необходимо иметь более концентрированную кислоту (90% и выше), продажный препарат сначала насыщают газообразным фтороводородом, а затем подвергают перегонке. Авторы изобретения [1] предложили оригинальный метод химического концентрирования плавиковой кислоты, а также регенерации осушителя:



Прямая реакция — гидролиз гептафторниобата калия парами 40%-ной плавиковой кислоты — приводит к образованию 93%-ной кислоты и оксифторниобата калия. При обратной реакции — пары 40%-ной кислоты взаимодействуют с оксифторниобатом калия — регенерируется осушитель (K_2NbF_7). Разумеется, что прямая и обратная реакции должны проводиться в различных температурных условиях.

Каковы, по вашему мнению, должны быть температурные режимы для прямой и обратной реакции? Какова степень окисления ниобия в K_2NbF_7 и K_2NbOF_5 ?

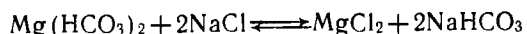
1.10. Проблема концентрирования актуальна и для так называемой «слабой» (разбавленной) азотной кислоты. HNO_3 — относительно летучая кислота, поэтому разбавленную азотную кислоту перегоняют в присутствии водоотнимающих добавок.

Какие добавки вы можете предложить для получения концентрированной азотной кислоты из разбавленной? При этом надо помнить о том, что концентрированная кислота не должна содержать примесей.

1.11. Известно, что для получения гидроксидов цветных металлов (цинка, меди, кадмия) их осаждают щелочами из растворов соответствующих солей. Однако если необходимо получить особо чистые гидроксиды, не содержащие даже малых примесей солей щелочных металлов, этот метод не подходит.

Предложите другие вещества, которые бы не загрязняли целевые продукты. Почему плохо применять раствор аммиака?

1.12. Гидрокарбонат натрия — питьевая сода — может быть получен действием водного раствора хлорида натрия на гидрокарбонат магния:



Как сместить равновесие этого процесса в нужную сторону, если известно, что гидрокарбонат натрия менее растворим, чем три остальные соли?

1.13. Бромид лития высокой чистоты находит применение в медицине и фотографии. Он может быть получен действием брома и пероксида водорода на гидроксид лития.

Напишите уравнение реакции и объясните, какие вещества можно брать в избытке, а какие нет, и почему?

1.14. Хлорид свинца (II) применяют в производстве пигментов. Его можно получить из оксида свинца (II) действием свободного хлора при температуре 130—250 °C. Одновременно при этом образуется еще одно соединение свинца [2].

Напишите уравнение реакции. Как будет влиять повышение температуры на это равновесие? Как сдвинуть его в сторону образования продуктов?

1.15. Сульфат марганца (IV) получают путем обработки соединения марганца 55—60%-ной серной кислотой при температуре 65—70 °C.

Какое соединение марганца необходимо взять? Почему нельзя аналогичным путем получить хлорид марганца (IV)?

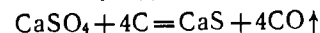
1.16. Для производства марганцовки (KMnO_4) необходим манганат калия (K_2MnO_4). Промышленный способ его получения состоит во взаимодействии пиролюзита (MnO_2) с едким кали (KOH) в присутствии воздуха.

Напишите уравнение реакции. Почему лучше использовать избыток расплава (а не раствора) щелочи? Как будет влиять давление воздуха на скорость образования K_2MnO_4 ?

1.17. Сульфаты щелочных металлов можно получить из их хлоридов, действуя концентрированной серной кислотой.

Нельзя ли организовать производство так, чтобы одновременно с сульфатами получался хлор?

1.18. Сульфид кальция применяют в производстве светящихся составов, в кожевенной промышленности. Его можно получить из сульфата высокотемпературным восстановлением углем.

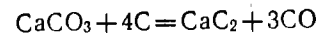


Предложите углеродсодержащие вещества, которые экономически выгодно использовать для восстановления сульфата кальция.

1.19. Сульфид цинка находит широкое применение в качестве пигмента и люминофора (вещества, преобразующего поглощенную им энергию в световое излучение) (см. также 11.9, 11.10). Сырьем для его производства является оксид цинка (цинковые белила).

Как в одну стадию получить сульфид цинка из его оксида?

1.20. Карбид кальция в больших масштабах используют для получения ацетилена C_2H_2 . Сырьем для производства карбида кальция служит известняк (CaCO_3), который при высокой температуре спекают с коксом



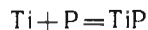
Какой природный восстановитель автор [3] предложил использовать вместо кокса?

Напишите уравнение реакции.

1.21. Карбид кремния (карборунд) весьма твердое вещество, широко используемое в технике как абразивный материал. Получают его в электропечах восстановлением кремнезема (SiO_2) избытком кокса.

Напишите уравнение реакции и перечислите условия процесса, способствующие получению продукта.

1.22. Фосфиды металлов обычно получают прямым синтезом из простых веществ, например:



Представляет интерес использование в качестве исходного сырья оксидов металлов, которые гораздо дешевле.

Предложите фосфорсодержащий восстановитель, который можно было бы использовать для синтеза фосфидов. Необходимо учесть, что получаемые фосфиды не должны содержать примесей других элементов. Напишите уравнение реакции, например, для оксида хрома (III).

1.23. Борид магния (см. 1.6) может быть получен путем взаимодействия борсодержащего сырья (бораты натрия — NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — бора) с металлическим магнием при температуре 1000°C в атмосфере аргона. При этом образуются пары металлического натрия, которые отгоняют в вакууме.

Напишите уравнение реакции получения бориды магния. Для чего нужна отгонка паров натрия?

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.24. Для получения металлов из руд в промышленности используют, главным образом, два пути. Это пирометаллургия и гидрометаллургия. Пирометаллургия объединяет большую группу методов переработки металлических руд, общим для которых является действие на руду кислорода воздуха при сильном нагревании. При этом природные соединения металлов превращаются в оксиды. Гидрометаллургия заключается в извлечении металлов из руд с помощью водных растворов химических реагентов, в первую очередь кислот. Наиболее важной операцией при переработке руды является так называемое «вскрытие», т. е. перевод, как правило, химически инертного природного минерала в более активную форму, пригодную для дальнейших превращений. Так, например, природный оксид титана (IV) — минерал рутил — представляет собой довольно инертное соединение, с большим трудом растворяющееся в расплаве щелочи. Чтобы превратить рутил в более реакционноспособное соединение, с целью дальнейшего получения металлического титана, рутил подвергают действию хлора. Получающийся хлорид титана (IV) нетрудно восстановить до металла. Операция хлорирования руды — это и есть ее «вскрытие», в данном случае хлорное. Известны и другие вскрывающие агенты.

Понятно, что самым активным «вскрывающим» агентом должен быть фтор. Однако в промышленности его применение сильно ограничено из-за высокой агрессивности этого газа. Тем не менее, фтор используют в небольших масштабах для выделения редких и радиоактивных элементов. Применяют фтор и для получения летучих фторидов тяжелых радиоактивных элементов с целью дальнейшего их разделения на отдельные изотопы.

Предложите агент для фторного вскрытия, помимо газобразного фтора.

1.25. В процессе производства металлический алюминий иногда загрязняется небольшими количествами натрия, который попадает в металл при электролизе сырья, содержащего соединения натрия. Натрий — нежелательная примесь, он понижает коррозионную стойкость и ухудшает механические свойства. Очистка алюминия — рафинирование — может быть проведена различными способами. Один из них включает обработку алюминия хлорсодержащим реагентом.

Предложите хлорсодержащий реагент для очистки алюминия от натрия, обеспечивающий высокую чистоту продукта.

1.26. Большинство химических элементов встречается в природе в виде смесей изотопов. Так, кислород воздуха состоит из трех стабильных изотопов: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , железо в природных минералах представлено четырьмя стабильными изотопами ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe и ^{58}Fe . Лишь несколько элементов состоят из одного стабильного изотопа, это фтор, алюминий, бериллий, кобальт, марганец, натрий, мышьяк и некоторые другие. Химические и большинство физических свойств стабильных изотопов одного



(1.25)

элемента очень близки, однако свойства ядер этих изотопов зачастую резко различаются. Например, при облучении нейтронами стабильного изотопа ${}^7\text{Li}$ получается радиоактивный изотоп ${}^6\text{Li}$, тогда как взаимодействием второго стабильного изотопа — ${}^6\text{Li}$ с нейтронами является промышленным способом получения трития. Этот пример показывает, что разделение стабильных изотопов является важной научной и технической задачей. Одним из самых простых методов разделения изотопов является ректификация — разгонка жидких соединений разделяемого элемента.

Какое соединение титана целесообразно использовать для выделения из природного титана изотопов ${}^{46}\text{Ti}$ и ${}^{50}\text{Ti}$?

1.27. Хлорид алюминия часто содержит примесь хлорида железа (III).

Предложите химический способ очистки безводного хлорида алюминия.

2. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-АНАЛИТИКИ

2.1. Для повышения октанового числа бензина используют добавку антидетонатора — тетраэтилсвинец ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$). Это очень ядовитое соединение, которое может присутствовать в парах бензина, а значит, попадать в воздух. Особенно это опасно на автотранспортных предприятиях (см. также 8.10).

Предложите способ обнаружения паров тетраэтилсвинца в воздухе.

2.2. Предложите способ качественного определения (обнаружения) марганца в стали.

2.3. Влажность многих газов, употребляемых в промышленности и технике, необходимо контролировать. Известно большое число разнообразных способов, используемых для этой цели. Однако, — для их осуществления требуется сложная аппаратура. Известен, например, сорбционный метод (более подробно см. главу 8) определения влажности газа. Он состоит в том, что через трубку с сорбентом пропускают заданный объем анализируемого газа. Влага поглощается сорбентом (кремнеземом, оксидом алюминия и т. п.) и по увеличению массы трубки судят о концентрации влаги в газе. Этот метод достаточно прост, но точность его невелика. Дело в том, что наряду с парами воды газ, влажность которого необходимо определить, также адсорбируется.

Предложите способ повышения точности сорбционного метода определения влажности газа.

2.4. Некоторое количество воды всегда содержится в нефти и нефтепродуктах.

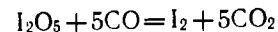
Предложите химический способ количественного определения воды в этих объектах.

2.5. Для определения влажности почвы ее навеску обрабатывают ацетоном, которым получают вытяжку H_2O (так назы-

в емую «свободную» и «рыхлосвязанную» воду). Затем различными методами определяют содержание воды в ацетоновой вытяжке и по результату судят о влажности исходного образца почвы.

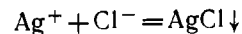
Предложите способ определения содержания воды в ацетоне, если из оборудования вы располагаете только термометром.

2.6. Для определения небольших количеств оксида углерода (II), иногда содержащихся в воздухе, можно применить окислительно-восстановительную реакцию между оксидом углерода (II) и оксидом иода (V):



Как увеличить чувствительность этой реакции?

2.7. Известно, что для определения концентрации данного иона в растворе берут порцию этого раствора и точно измеряют количество раствора реагента, с которым определяемый ион полностью взаимодействует. Например, для установления концентрации хлорид-иона в растворе к нему добавляют раствор, содержащий точно известное количество ионов серебра. Поскольку реакция:



протекает количественно, по расходу серебра можно рассчитать концентрацию хлорид-ионов в исследуемом растворе. Эта операция называется титрованием.

В лабораторных условиях особых трудностей титрование не вызывает. Иначе дело обстоит в полевых условиях, например, в геологических партиях или при геохимических исследованиях. Приходится перевозить, а зачастую и переносить в рюкзаках хрупкие склянки с реактивами.

Предложите пути упрощения приготовления растворов заданной концентрации для работы в полевых условиях.

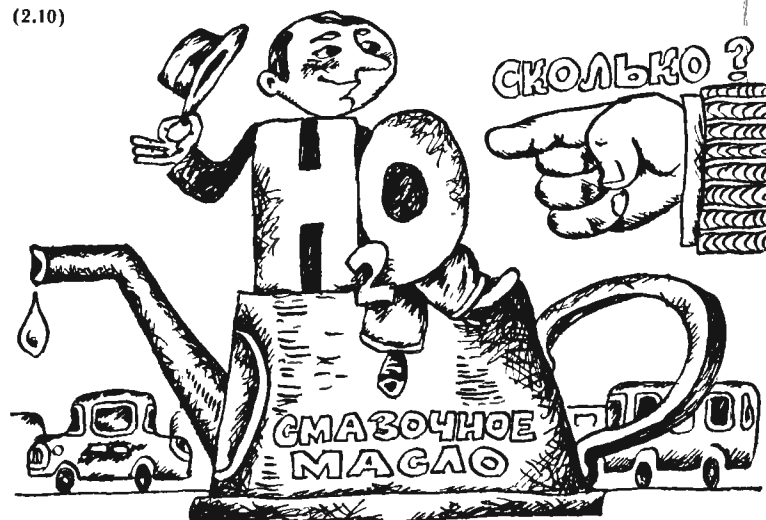
2.8. Многие почвы содержат азот в форме нитратов. Химический анализ на нитраты требует специальных реактивов. Гораздо проще азот определить в виде иона аммония.

Предложите способ определения концентрации нитратного азота в почвах путем перевода его в аммонийную форму.

2.9. Определение содержания сульфат-ионов представляет собой простую задачу, если анализируемый образец хорошо растворим в воде. Для этого можно воспользоваться, например, реакцией между ионами серы SO_4^{2-} и ионами бария Ba^{2+} . Сложнее дело обстоит в тех случаях, когда надо проанализировать не растворимые в воде образцы.

Предложите идею определения сульфатов в нерастворимых твердых образцах.

2.10. Для количественного определения примеси воды в некоторых технических продуктах, например смазочных маслах, иногда используют такой способ: анализируемый образец раство-



ряют в безводном органическом растворителе. Затем навеску полученного раствора нагревают без доступа воздуха в запаянной ампуле, в которую вносят немного ацетата свинца (IV). Поскольку ацетат свинца (IV) — соль слабого основания и слабой кислоты, она легко подвергается гидролизу. Выпадает осадок оксида свинца (IV), по массе которого судят о количестве воды в образце.

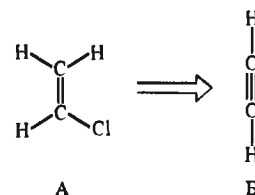
Напишите уравнение реакции.

3. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-ОРГАНИКИ

Творчество изобретателей химиков-органиков можно рассмотреть на примере синтеза простого молекулы винилхлорида. Винилхлорид (хлористый винил, монохлорэтиден C_2H_3Cl) бесцветный газ, со слабым запахом, плохо растворим в воде. Его производят в больших масштабах и почти целиком расходуют на получение пластических масс, в основном поливинилхлорида, который является одним из важнейших термопластических материалов.

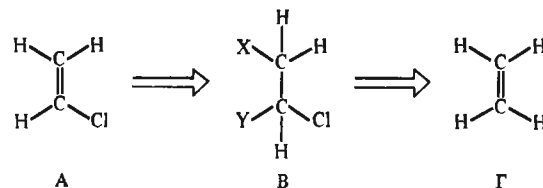
При планировании синтеза (способов создания молекулы) органического вещества часто прибегают к так называемым ретросинтетическим схемам. Это — схема синтеза «наоборот», т.е. слева пишут структурную формулу целевого продукта, затем его ближайшего предшественника и т.д., до тех пор, пока не дойдут до доступного, экономически выгодного сырья. Конечно химик, планирующий синтез, должен знать основные типы химических реакций и реагенты, с помощью которых осуществляют то или иное химическое превращение. В схеме синтеза обычно пишут реагент либо над стрелкой, либо в левой части уравнения реакции, тогда как продукты реакции (кроме целевого) помещают под стрелкой, либо в правой части уравнения. При оформлении ретросинтетических схем (в отличие от синтетических), как правило, изображают лишь цепочки превращений целевых молекул, тогда как реагенты и другие продукты опускают. При этом обычно используют так называемые широкие стрелки, причем одна стрелка — это совсем не обязательно одна реакция (стадия).

В молекуле винилхлорида (А) имеется следующий порядок связей атомов:



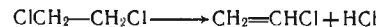
Двойную связь можно создать путем реакции присоединения. Поэтому ближайшим исходным сырьем для получения винилхлорида будет ацетилен (Б). Действительно, присоединение хлороводорода к ацетилену — один из промышленных способов получения винилхлорида. Эта реакция настолько хорошо изучена, что основные усилия изобретателей направлены на улучшение ее технологии [4]. Решают вопросы наиболее эффективного высушивания смеси ацетилена с хлороводородом, удаления хлороводорода из образовавшегося хлорвинила и т. п. Этот способ синтеза винилхлорида в настоящее время становится все менее выгодным из-за того, что стоимость ацетилена непрерывно растет.

С другой стороны, двойную связь в молекуле А можно получить путем реакции *отщепления* от насыщенного производного типа В, которое, в свою очередь, удобно получать из этилена (Г)



Действительно, путем отщепления хлороводорода от 1,2-дихлорэтана ($X=Cl$, $Y=H$) в промышленности получают винилхлорид. Дегидрохлорирование дихлорэтана можно проводить под действием спиртового раствора щелочи при $\sim 50^\circ C$. Так получают довольно чистый винилхлорид. Однако большой расход щелочи, периодичность процесса и образование отходов хлорида натрия делают этот способ малоэкономичным и неприменимым в крупнотоннажном производстве.

Можно отщеплять хлороводород и при высокой температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, пропуская пары дихлорэтана над катализатором (активированный уголь, пемза и др.);



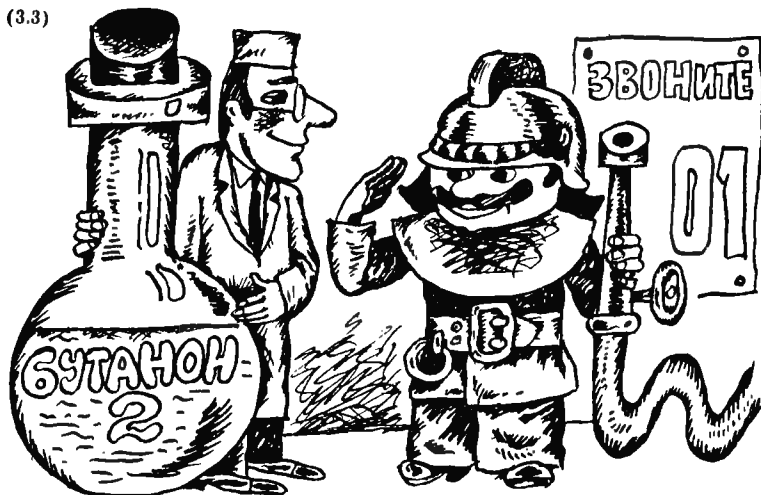
Здесь, однако, возникает проблема утилизации хлороводорода. Оригинальный способ получения винилхлорида, как бы совмещающий эти два пути — отщепление и присоединение хлороводорода, состоит в пропускании смеси ацетилена и паров 1,2-дихлорэтана при 250 °С над активированным углем, обработанным соляной кислотой [5]:



Наконец, третий способ получения винилхлорида заключается в использовании реакции замещения водорода на хлор в молекуле этилена:



Эта, не характерная для непредельных углеводородов реакция, осуществляется в промышленности при температуре около 500°C и ее оптимизации посвящен



ряд изобретений [6—8]. Здесь также возникает проблема утилизации хлороводорода, но следует учесть, что этилен дешевле ацетилена и поэтому синтезы на его основе более экономичны.

3.1. Предложите оптимальную (безотходную) схему синтеза винилхлорида, исходя из этилена.

3.2. Белки входят в состав клеток и тканей всех живых организмов. Молекулы их построены из ~20 различных аминокислот. Глицин (аминоуксусная кислота, гликокол) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ входит в состав многих белков и играет важную роль в формировании их вторичной и третичной структуры (образование изгибов макромолекулы). Глицин является также предшественником в биосинтезе других природных соединений (порфирины, пуриновые и пиримидиновые основания).

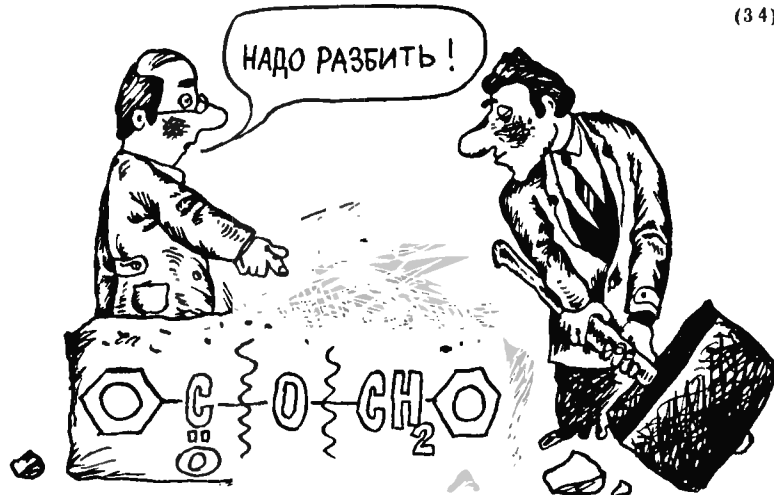
Предложите ретросинтетическую схему, а также схему химического синтеза для этилового эфира глицина, если в вашем распоряжении имеется этилен — продукт пиролиза бензина.

3.3. Метилэтилкетон (бутанон-2) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ применяют в качестве растворителя для многих лаков и клеев, он менее летуч, чем ацетон, и поэтому более безопасен в пожарном отношении.

Предложите ретросинтетическую схему для метилэтилкетона, исходя из бутана — продукта ректификации газового конденсата.

3.4. Бензилбензоат (бензиловый эфир бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) душистое вещество, применяется в качестве фиксатора запаха и растворителя некоторых душистых веществ, а также в медицине (лечение некоторых кожных заболеваний).

Предложите ретросинтетическую схему для бензилбензоата, исходя из *n*-гептана — продукта ректификации нефти.



3.5. Формальдегид является одним из важнейших продуктов промышленного органического синтеза. Он используется для производства фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных пластмасс. Значительные количества его расходуются для получения формалина — 40%-ного водного раствора, широко используемого в медицине в качестве дезинфицирующего и антисептического средства. Большие количества формальдегида используют для синтеза изопрена (2-метилбутадиена-1,3) — мономера синтетического каучука.

Лучше всего формальдегид получать прямым окислением метана кислородом воздуха. Это радикально-цепной процесс [9], который протекает через большое число элементарных стадий, включающих образование радикалов, развитие цепной реакции и заканчивающийся обрывом цепей. Радикалы гибнут в результате рекомбинации и при взаимодействии со стенками реактора. Таким образом, скорость цепной реакции и выход целевого продукта зависят от размера и геометрической формы реактора.

Напишите уравнение реакции. Какие еще факторы могут, по вашему мнению, повлиять на этот радикально-цепной процесс?

3.6. Этилен является важным сырьем в нефтехимической промышленности и в производстве полимеров. Но он имеет широкое применение и в органическом синтезе.

Что, по вашему мнению, получится при окислении этилена смесью азотной и серной кислот?

3.7. Синтез сложных эфиров можно провести путем взаимодействия органических кислот со спиртами (реакция этерификации) в присутствии катализатора, например, серной кислоты.



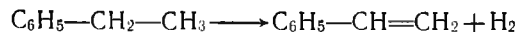
Этот процесс хорошо изучен и широко используется в промышленности. Основной его недостаток — периодичность. Сначала надо загрузить сырье и катализатор в реактор, затем провести реакцию, после чего требуется стадия выделения продуктов из реакционной массы.

Предложите возможные пути проведения процесса этерификации в непрерывном режиме.

3.8. Диацетил (бутадион-2,3 $\text{CH}_3\text{COCOSCH}_3$) желтая подвижная жидкость — ценное сырье для органического синтеза. Применяется он и в производстве маргарина, так как это вещество обуславливает запах сливочного масла.

Предложите схему синтеза бутадиона из доступного сырья — метилвинилкетона ($\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH}_2$).

3.9. Стирол — один из наиболее важных мономеров — можно получить путем дегидрирования этилбензола:



Эта реакция, однако, сильно эндотермична, для ее проведения требуется высокая температура и, следовательно, большой расход энергии. Применение высоких температур невыгодно еще и потому, что значительная часть сырья и продуктов при сильном нагревании превращается в смолу, которая отравляет катализатор.

Предложите возможные пути получения стирола из этилбензола при невысоких температурах.

3.10. Ацетальдегид в промышленности получают путем гидратации ацетилена или прямым окислением этилена. Тем не менее,

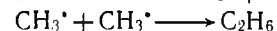
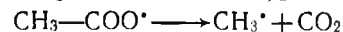
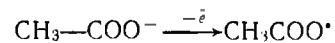
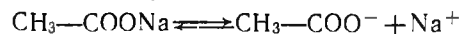
иногда возникают задачи получения ацетальдегида из другого сырья.

Предложите путь синтеза ацетальдегида из этиленхлоргидрина ($\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$).

3.11. Известно, что при высокотемпературном нагревании (пиролизе) метана он распадается на неустойчивые частицы, в первую очередь H , CH и CH_2 , которые взаимодействуют между собой, образуя димеры. При этом получают водород (H_2), ацетилен (C_2H_2) и, отчасти, этилен (C_2H_4).

Что, по вашему мнению, можно получить, подвергая пиролизу четыреххлористый углерод и хлороформ?

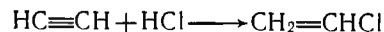
3.12. Электролиз водных растворов солей карбоновых кислот протекает следующим образом:



Приведенный выше пример синтеза этана из ацетата натрия является частным случаем реакции Кольбе. По этой реакции можно получать углеводороды с четным числом атомов углерода, представляющие собой удвоенный радикал исходной соли карбоновой кислоты.

Какие продукты можно получить по реакции Кольбе, если в качестве исходного сырья использовать хлоркарбоновые кислоты, например, 3-хлорпропионовую кислоту? Какие классы органических соединений можно получить на основе продуктов этого электролиза?

3.13. Одним из способов получения хлористого винила (см. введение к главе 3) является взаимодействие ацетилена с хлором:



Поскольку эта реакция не протекает с количественным выходом, винилхлорид всегда содержит небольшую примесь ацетилена.

Предложите способ очистки винилхлорида от ацетилена.

3.14. Многие органические растворители содержат следы сернистых соединений, например, сероуглерод. Эта примесь нежелательна, так как она может препятствовать использованию растворителей в органическом синтезе.

Предложите наиболее простой, по вашему мнению, способ очистки органических растворителей от следов сернистых соединений.

3.15. Имеется смесь бутана, изобутана и изобутилена. Из нее необходимо выделить изобутилен для дальнейшего использования.

Предложите химический способ выделения из смеси изобутилена.

3.16. На химическом заводе провели реакцию алкилирования аммиака. В результате получился триметиламин $N(CH_3)_3$ с примесью диметиламина $HN(CH_3)_2$, метиламина H_2NCH_3 и непрореагировавшего аммиака.

Как выделить триметиламин из этой смеси?

3.17. Жидкий сополимер стирола и бутадиена применяется в качестве заменителя натуральной олифы. Примесь свободного стирола, которая попадает в продукт вследствие неполного протекания реакции полимеризации, снижает качество синтетической олифы, ухудшает ее физико-механические свойства.

Предложите способ очистки бутадиенстирольной олифы от примеси свободного стирола. Чем объяснить столь отрицательное влияние стирола?

4. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-ТЕХНОЛОГИ

Чем отличается химик-технолог от химика-исследователя? Разумеется не только тем, что технологи обычно работают на заводах, а исследователи в институтах. Кстати сказать, и в заводских лабораториях работают научные сотрудники, занимающиеся исследованием веществ и процессов. А ученым-химикам часто приходится заниматься вопросами технологии, поэтому правильное поставить вопрос так: чем отличается работа химика-технолога от работы химика-исследователя?

Исследователи, как правило, изучают механизмы химических реакций, особенности поведения и структуры веществ, синтезируют новые органические и неорганические соединения, выявляют фундаментальные научные закономерности. При этом они используют малые количества химических веществ, например, работают с граммовыми или даже миллиграммовыми навесками химикатов. Результат работы химика-исследователя — обычно статья в научном журнале,

которую прочтут несколько десятков химиков всего мира, работающих в данной области науки.

У химиков-технологов другие задачи. Они должны обеспечить выпуск химической продукции. Иногда это лишь тонны вещества, а иногда сотни или даже миллионы тонн. Этой продукцией будут пользоваться люди целой страны, а если продукция идет на экспорт, то и население других государств. Химик-технолог должен хорошо знать не только особенности химических реакций данного производства, но и аппараты и реакторы. Он должен разбираться не только в химических процессах, но и в процессах разделения и очистки веществ — процессах физико-химических и физических (перегонка, кристаллизация, фильтрование, выпаривание, диффузия и т. д.). Так как химик-технолог оперирует, как правило, крупномасштабным производством, он должен заботиться о том, чтобы от его деятельности не пострадала природа, чтобы были минимальными затраты на энергию, а сырье расходовалось рационально.

Понятно, что для успешной работы в химической технологии инженер должен обладать творческим складом ума, иметь склонности к изобретательской деятельности.

4.1. В силикатной технологии, например, при производстве цемента, часто используют огромные вращающиеся трубчатые печи (длиной до 200 м, а диаметром до 5 м). Здесь медленно ссыпющийся порошок сырья нагревается в противотоке горячего газа.

Как увеличить теплообмен между газом и порошком во вращающейся трубчатой печи?

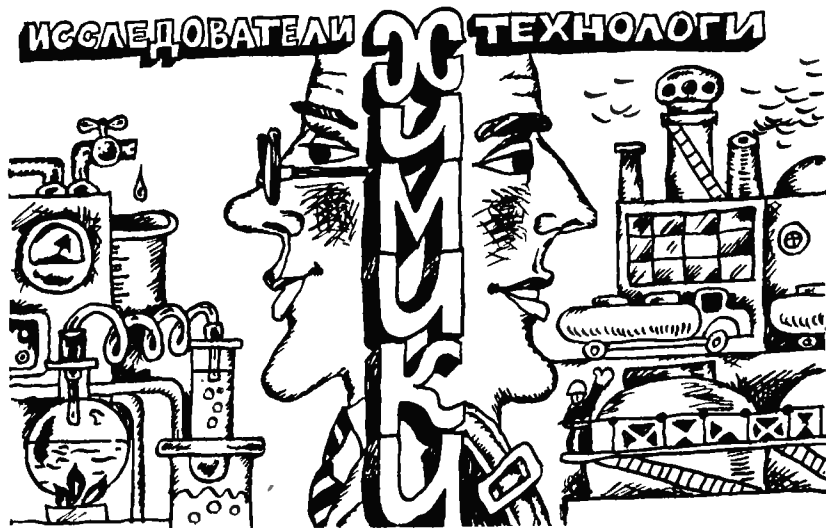
4.2. В химической технологии широко применяют поглотительные башни. Например, растворение серного ангидрида SO_3 в разбавленной серной кислоте осуществляют пропусканием газобразного SO_3 снизу вверх. Кислота поступает сверху и постепенно насыщается серным ангидридом. Для увеличения эффективности поглощения башню наполняют инертной насадкой, например, керамическими кольцами (так называемые кольца Рашига). При заполнении башни кольцами Рашига их забрасывают сверху и часть колец разбивается.

Предложите способ заполнения башни керамическими кольцами, который бы обеспечил большую их сохранность. Заполнять башню кольцами можно только сверху.

4.3. Большинство химических процессов в промышленности связано с применением гетерогенных катализаторов. Катализатор часто приходится перемещать из одного аппарата в другой с целью замены или для регенерации, т. е. приходится иметь дело с движущимся катализатором. Разумеется, что перемещение катализатора должно осуществляться так, чтобы основной процесс можно было вести непрерывно. Для этого предложены специальные системы пневмотранспорта, в которых катализатор движется под действием потока газа.

Предложите способ перемещения гранулированного катализатора без остановки основного процесса и без применения пневмотранспорта.

4.4. Для очистки воды от взвесей твердых частиц применяют насыпные фильтры из полимерных гранул. Для перезарядки фильтров гранулы приходится вручную высыпать, а затем засыпать новые.





Предложите способ изготовления фильтра, который позволил бы интенсифицировать операцию перезарядки.

4.5. Листовое полированное стекло, используемое для изготовления высококачественных зеркал, делают из обычного стекла путем полировки. Это длительный и малопроизводительный процесс.

Предложите способ изготовления стеклянных листов, имеющих зеркальную поверхность, непосредственно из расплавленной стекломассы.

4.6. Огромную опасность для химических и нефтехимических производств представляют пожары.

Сформулируйте основные требования к огнегасящим составам, пригодным для применения на химических заводах.

4.7. Коксовый газ получают одновременно с коксом путем термической обработки каменного угля без доступа воздуха. В состав коксового газа в основном входят водород, метан, оксиды углерода. В качестве примесей этот газ содержит пары ароматических углеводородов.

Предложите способ очистки коксового газа от паров ароматических углеводородов.

4.8. На химическом заводе в качестве отходов одного из производств образуется газ, в котором массовая доля хлороводорода 85%, хлора 5% и кислорода 10%. Этот газ можно было бы превратить в соляную кислоту, но она в результате оказывается загрязненной хлором. Было предложено сжечь в этом газе водород, чтобы превратить избыточный хлор в хлороводород, но и этот путь не удалось реализовать из-за мешающего влияния кислорода.

Предложите способ превращения газовой смеси в соляную кислоту без потери хлора.

4.9. В производстве солей хрома (VI) образуются хромосодержащие отходы, так называемые шламы. Они содержат токсичные соединения хрома (VI) и относительно малотоксичные — хрома (III). Один из способов обезвреживания шламов (см. также 11.11) состоит в их термической обработке в присутствии восстановителей, в качестве которых можно использовать органические соединения.

Предложите восстановители для перевода производных хрома (VI) в соединения хрома (III), которые рационально использовать в широких масштабах.

4.10. При производстве стекла встает проблема интенсивного перемешивания стекломассы. Эта разогретая до температуры 1300—1500 °C вязкая смесь оксидов должна быть очень тщательно перемешана (гомогенизирована). Использование для перемешивания продувки каких-либо газов нецелесообразно, так как пузырьки газа могут остаться в стекле, что сделает его непрозрачным.

Предложите способ перемешивания жидкой стекломассы, если учесть, что применение механических мешалок нежелательно, а перемешивающее тело должно иметь температуру стекломассы.

4.11. Суспензии — это дисперсные системы, в которых маленькие твердые частицы распределены в жидкости. Суспензии неустойчивы во времени и постепенно твердые частицы под действием силы тяжести выпадают в осадок. Основным способом отделения твердого вещества от жидкости в суспензиях является фильтрование. На фармацевтической фабрике возникла задача быстрого разделения суспензии путем фильтрования, причем было необходимо выделить для дальнейшей переработки как жидкость, так и взвешенную в ней твердую фазу. Для этого суспензию стали пропускать через мелкоячеистый фильтр, например, из металлической сетки. По мере накопления осадка скорость фильтрования уменьшается и, наконец, процесс практически останавливается.

Предложите принципиальную схему устройства, которое позволило бы вести процесс фильтрования суспензии практически в непрерывном режиме.

4.12. При производстве растительных масел получают остатки, из которых уже нерентабельно получать масло ни прессованием, ни экстракцией органическими растворителями. Это так называемые жмых и шрот. Большая часть этих остатков идет на корм скоту. Как известно, растительные масла — это сложные эфиры непредельных жирных кислот и глицерина. Как эфиры, так и кислоты находят широкое применение в производстве мыл, лаков, эмалей, лекарственных средств.

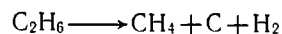
Предложите способ извлечения жирных кислот из остатков масла, в жмыхе и шроте.



4.13. Для получения тепло- и звукоизолирующих полимерных материалов их необходимо вспенивать («вспучивать») — т. е. изготавливать пенопласты. Это материалы, в которых в массе твердого полимера имеется большое количество пузырьков газа. Одним из способов получения пенопластов является применение веществ-газообразователей. Эти вещества при полимеризации разлагаются с выделением газа.

Предложите вещества, которые, по вашему мнению, можно использовать в качестве газообразователей. Напишите уравнение реакций.

4.14. Одним из возможных способов производства водорода является каталитическое расщепление низших углеводов, например:



Для этого газообразные углеводороды пропускают при температуре 600—700 °С через трубчатую печь, в которой находится катализатор на основе металлического никеля или кобальта. К сожалению, выделяющаяся сажа оседает на поверхности катализатора и он перестает работать. Процесс приходится останавливать, чтобы регенерировать катализатор. Для этого через нагретый катализатор пропускают воздух и сажа сгорает. Потеря сажи очень невыгодна, так как она является ценным сырьем для шинной промышленности.

Предложите техническое решение, которое позволило бы вести процесс в непрерывном режиме, чтобы сажа при этом не терялась.

Из школьного курса химии известно, что для увеличения скорости реакции между твердыми телами и газами твердое вещество необходимо как можно сильнее раздробить. Тогда поверхность соприкосновения реагентов увеличивается и реакция идет быстрее. Однако мелкие частицы слеживаются и доступ газа к ним затрудняется. Выручило здесь изобретение «кипящего» или, точнее говоря, псевдооживленного слоя. Подавая газ снизу вверх в реактор с частицами твердого вещества, можно отрегулировать скорость подачи газа так, что, находясь в постоянном движении, частицы как бы застревают в потоке газа. Такой слой мелких частиц и назвали кипящим, потому что он напоминает жидкость, в которой происходит парообразование из всего объема. Применение аппаратов с псевдооживленным слоем произвело революцию в химической, да и не только в химической технологии. В «кипящем» слое окисляют серу и пирит, метиловый спирт и углеводороды, получают кристаллические порошки и лекарственные препараты и даже сушат овощи. Не следует думать, что все проблемы, связанные с применением «кипящего» слоя, уже решены. Для того, чтобы читатель мог убедиться в этом, мы приводим несколько изобретательских задач, связанных с применением «кипящего» слоя.

4.15. Формальдегид можно получить из метанола в присутствии тонко измельченного порошка меди. Этот процесс ведут, продувая воздух с парами метилового спирта через псевдооживленный слой медного порошка при температуре 600 °С.

Напишите уравнение реакции. Какова, по вашему мнению, здесь роль меди?

4.16. На заводе необходимо организовать производство гранулированного сульфата цинка из его водного раствора. Обычное выпаривание не обеспечивает нужной производительности процесса.

Предложите способ обезвоживания сульфата цинка с применением аппарата с «кипящим» слоем.

4.17. На фармацевтическом заводе налаживают производство нового антибиотика. На последней стадии из раствора антибиотика необходимо готовить гранулы, содержащие, помимо лекарства, твердый инертный наполнитель.

Предложите схему производства гранул антибиотика с наполнителем, используя аппарат с «кипящим» слоем.

4.18. Предложите способ очистки от пыли и одновременного охлаждения горячего запыленного газа с помощью аппарата с «кипящим» слоем.

4.19. Реакторы, в которых осуществляют процессы с псевдооживленным слоем, зачастую имеют весьма сложную конфигурацию. И сам слой псевдооживленных твердых частиц далеко не однороден. Оказывается, в нем есть застойные зоны, в которых движение частиц не обеспечивает высоких скоростей процессов взаимодействия между твердым веществом и газом.

Предложите способы увеличения интенсивности перемещения твердых частиц в «кипящем» слое.

4.20. Аппараты с псевдооживленным слоем могут применяться и для очистки газовых выбросов, например, от сернистого ангидрида SO_2 , брызг и тумана серной кислоты.

Предложите набор твердых веществ, которые, по вашему мнению, целесообразно использовать для псевдооживления с целью очистки газов от SO_2 .

5. ИЗОБРЕТАТЕЛИ — СЕЛЬСКОМУ ХОЗЯЙСТВУ

Минеральные удобрения — источник питательных элементов для растений, прежде всего азота, фосфора и калия. Так как эти элементы поглощаются растениями в значительных количествах, их называют макроэлементами. Кроме того, растениям необходимы другие элементы, хотя и в очень небольших количествах — это микроэлементы: марганец, медь, молибден, кобальт, цинк, бор, иод и некоторые другие. Как правило, соединения, содержащие микроэлементы, вносят в почву в виде разбавленных водных растворов. Понятно, что представляет интерес производство удобрений, которые содержали бы одновременно как макро-, так и микроэлементы — это позволило бы сделать удобрения комплексными и исключить в сельскохозяйственном производстве операцию внесения микроудобрений.

5.1. Предложите наиболее экономичный, по вашему мнению, источник микроэлементов для производства комплексных удобрений.

5.2. Удобрения в виде порошка или пудры, поглощая влагу из воздуха, слеживаются, образуя «глыбы», которые приходится перед использованием измельчать. Ясно, что эта операция требует изрядных трудовых затрат. Важной проблемой в технологии производства удобрений является получение их в виде небольших гранул. Гранулированные удобрения можно вносить в почву, например, вместе с семенами, используя для этого сеялки. Кро-

ме того, гранулированные удобрения медленно слеживаются, что важно учитывать при их хранении. Для гранулирования в состав удобрения необходимо ввести связующий материал.

Предложите вещества или материалы, которые наиболее эффективны в качестве связующего материала для получения гранул.

5.3. Гранулированные удобрения при длительном хранении тоже слеживаются. Чтобы предотвратить этот нежелательный процесс, гранулы удобрений дополнительно обрабатывают специальными добавками. Обработку гранул и добавки к удобрениям используют и при производстве так называемых медленнодействующих удобрений. Это необходимо, если в состав удобрения входят хорошо растворимые в воде (почве) вещества, например, нитраты, мочевины.

Предложите несколько веществ, пригодных для такой обработки.

На совершенствование процессов производства минеральных удобрений направлены усилия многих исследователей и инженеров. В патентной литературе можно найти тысячи патентов и авторских свидетельств на эту тему. Главными направлениями поиска являются: 1) получение сложных, комплексных сбалансированных удобрений; 2) разработка рецептур медленнодействующих удобрений, которые позволяют экономить питательные элементы; 3) предотвращение слеживания минеральных удобрений. Сбалансированность комплексных удобрений оценивается по многим показателям: оптимальное соотношение макро- и микроэлементов, необходимая кислотность (основность), способность связующих и наполнителей разрушаться под действием природных факторов, сведение к минимуму возможности компонентов удобрений «нейтрализовать» друг друга (см., например, решение задачи 5.3).

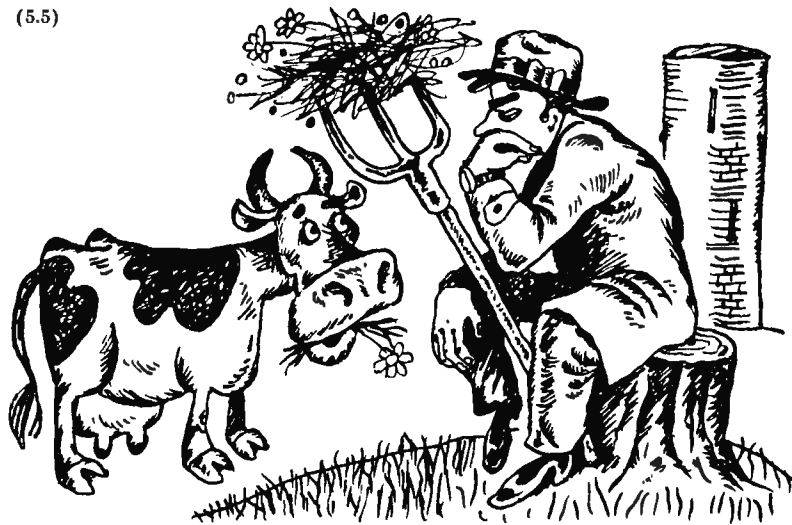
5.4. Гербициды — это химические соединения, которые препятствуют росту сорняков. При внесении их в почву приходится преодолевать трудности, связанные с необходимостью равномерного распределения небольших количеств гербицида по площади поля. Чтобы облегчить процесс внесения гербицидов, их либо смешивают с удобрениями, либо разбавляют инертными веществами. Еще одна трудность состоит в том, что если сразу после внесения гербицида пойдет сильный дождь, а такое часто случается, например, в субтропических районах, ядохимикат будет смыт с поля. При этом сорняки не пострадают, а соседний водоем окажется загрязненным.

Предложите способ внесения гербицидов (пестицидов) в почву, лишенный указанных недостатков.

5.5. Консервацию зеленых кормов проводят путем их силосования — обработки в кислой среде с последующей изоляцией от воздуха. Кислая среда создается соляной, уксусной или пропионовой кислотами. Заквашивание корма ведут в силосных башнях или траншеях. Для изоляции от воздуха применяют полиэтиленовую пленку.

Недостатками известного способа являются неравномерность обработки кислотой и большой расход полиэтиленовой пленки.





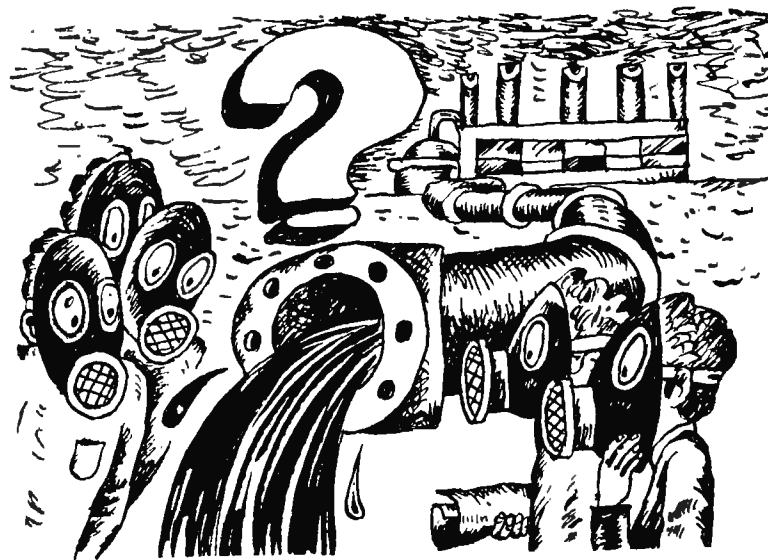
Предложите способ силосования зеленого корма, не требующий пленки и обеспечивающий равномерность обработки кислотой.

6. ИЗОБРЕТАТЕЛИ ОХРАНЯЮТ ПРИРОДУ

ОЧИСТКА ВОДЫ

Вода — это химическое вещество, которое наиболее широко применяется в народном хозяйстве. Трудно перечислить все отрасли промышленности, сельского хозяйства, транспорта, где используется вода. К сожалению, в большинстве случаев качество воды после ее использования на заводах, фабриках, сельскохозяйственных предприятиях заметно ухудшается. Сточные воды обычно содержат те или иные загрязнения. Основная трудность очистки сточных вод состоит в том, что, будучи хорошим растворителем, вода способна загрязняться почти всеми химическими соединениями, которые встречаются на ее пути в технологическом процессе. Поэтому нельзя придумать универсальный способ ее очистки (см. также 8.7).

С позиций химии загрязнения сточных вод можно условно разделить на три группы. Во-первых, это механические примеси, которые можно отделить фильтрованием. Вторая группа загрязнений — растворенные минеральные вещества. Понятно, что число таких соединений огромно. К ним относятся и сильно ядовитые ионы тяжелых металлов (ртути, свинца, кадмия), и малотоксичные, но все же делающие воду непригодной для питья, ионы щелочных металлов. Наконец, третья группа — это органические загрязнения. Главные загрязнители здесь нефть и нефтепродукты. Растворимость органических топлив по абсолютным значениям невелика, но достаточна, чтобы сделать воду непригодной для использования, например, в быту. Кроме того, нефть, мазут, дизельное топливо часто попадают в воду в таких количествах, что она не только содержит их в растворенном состоянии, но и покрывается пленкой из этих продуктов. Такие сточные воды представляют опасность для всего живого.



Опасны и многие другие органические загрязнения, попадающие в воду. Особенно большой вред водоемам наносят смываемые дождями ядохимикаты — фосфор- и сероорганические соединения, а также фенолы и другие продукты органического синтеза.

Борьба с загрязнениями воды — одна из важнейших задач, стоящих перед инженерно-техническими работниками. Разумеется, и изобретатели не стоят в стороне от этой проблемы. Очистке сточных вод от загрязнений посвящены многие тысячи авторских свидетельств и патентов в разных странах.

6.1. Акватории морских и речных портов, места стоянки и бункеровки судов зачастую загрязняются нефтяным топливом. Особенно остро проблема сбора нефтепродуктов с поверхности воды встает в случае аварий танкеров. Один из путей ликвидации таких загрязнений — высыпание на нефтяное пятно легких материалов, вплывающих нефть (пенька, древесные опилки, гранулы пористых полимеров). Далее эти материалы [10] необходимо собрать и отжать из них топливо в специальные емкости, чтобы потом использовать вновь.

Предложите принципиальную схему устройства для сбора нефтепродуктов с поверхности воды, позволяющего собирать их в непрерывном режиме.

6.2. Поскольку нефтепродукты горючи, очистку от них водной поверхности можно было бы проводить путем сжигания нефтяной пленки. Такой способ, конечно, не экономичен, он связан с потерей топлива, но охрана природы, сохранение морской и прибрежной фауны и флоры важнее, чем экономия нефти. Трудность сжигания нефтяной пленки заключается в том, что поджечь



можно только относительно толстый слой плавающей на поверхности воды нефти. Если же пленка тонкая, а в большинстве случаев так и бывает, поджечь ее не удастся.

Предложите способ сжигания тонких пленок нефтепродуктов на поверхности воды.



6.3. В основе самоочищения водоемов от органических загрязнений лежит процесс их окисления. Если органических веществ в воде немного, то они окисляются растворенным в воде кислородом. Процесс окисления ускоряется под действием солнечного света. Способствуют окислению и некоторые микроорганизмы. А нельзя ли предложить химические методы интенсификации процесса окисления органических загрязнений?

Предложите реагенты, способствующие ускорению окисления органических веществ в воде.

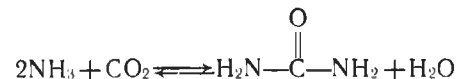
6.4. Не слишком загрязненная вода способна к самоочищению. Важную роль в этом процессе играют водные микроорганизмы, способные окислить нефтепродукты. Иногда для очистки воды от органических загрязнений в нее вводят специально выращенные дрожжевые бактерии. Однако вводить в воду «чистые» микроорганизмы неудобно: они уносятся ветром, распределяются по поверхности неравномерно.

Предложите способ засева загрязненной поверхности водоема, который был бы лишен указанных недостатков.

6.5. Большой ущерб водным организмам наносят соединения мышьяка. Особенно ядовиты соединения мышьяка (III).

Предложите способ очистки сточных вод от арсенатов и арсенидов, принимая во внимание, что мышьяк является аналогом фосфора.

6.6. Карбамид (мочевина) — одно из наиболее концентрированных азотных удобрений — получают в промышленности из аммиака и углекислого газа:



Эта реакция обратима, равновесие смещается влево в присутствии кислот. Сточные воды производства содержат немного мочевины и аммиак.

Предложите оптимальный, по вашему мнению, способ очистки сточных вод производства карбамида.

6.7. Большие неприятности доставляет наличие в сточных водах карбоновых кислот и их солей.

Предложите физико-химический способ очистки воды от этих загрязнений.

6.8. Часто сточные воды приходится очищать от взвешенных коллоидных частиц. Это обычно делается путем фильтрования. Однако размер коллоидных частичек очень мал и они плохо и медленно фильтруются, забивая при этом отверстия фильтров. Устойчивость коллоидных растворов обусловлена наличием одноименного электрического заряда на частицах. Если заряд снять, частицы слипаются между собой и укрупняются. Фильтровать такую суспензию уже заметно легче. Снять заряд можно, например, путем электризации воды.

Предложите простейший, на ваш взгляд, способ электризации загрязненной воды.

ОЧИСТКА ВОЗДУХА И ДРУГИХ ГАЗОВ

Сохранить атмосферу нашей планеты чистой — важнейшая актуальная задача, стоящая перед человечеством.

Воздух в основном загрязняют выхлопные газы автомобилей, которые содержат целый «букет» ядовитых веществ. Сильно загрязняют воздух тепловые электростанции и предприятия черной и цветной металлургии. На третьем месте в этом «черном списке» стоят химические заводы.

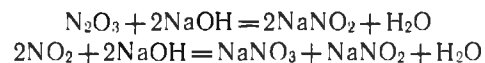
Борьба с автомобильными выхлопными газами идет одновременно по нескольким направлениям. Это требование к водителям и механикам: выпускать на дороги и улицы только исправные, хорошо отлаженные машины. Правильно отрегулированный двигатель относительно мало загрязняет воздух. Все больше и больше автомобилей снабжают каталитическими нейтрализаторами — устройствами, в которых на поверхности твердого катализатора происходит окисление и разложение токсических веществ. Наконец, в стадии проектирования находятся автомобили с электрическими и паровыми двигателями, которые практически не оказывают вредного влияния на атмосферу.

Борьба с дымовыми газами предприятий и с вентиляционными выбросами заводов и фабрик также ведется в нескольких направлениях. Это и совершенствование технологических процессов — создание производства без газовых выбросов, и извлечение вредных компонентов из дымовых газов электростанций и заводов. Химики-изобретатели активно участвуют в решении этих проблем.

Среди большого числа попадающих в атмосферу вредных веществ первенство принадлежит двум группам газообразных оксидов. Это оксиды азота и оксиды серы. Оксиды азота содержатся в дымовых газах современных тепловых электростанций. При высокой температуре в топках котлов (а чем выше температура, тем больше КПД котла) азот воздуха частично окисляется. «Лисий хвост» (окрашен NO_2) является немым спутником производства азотной кислоты.



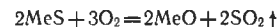
6.9. Сложность очистки газов от оксидов азота заключается в том, что два из них являются несолеобразующими (N_2O и NO). Кислотные оксиды азота довольно легко поглощаются щелочными реагентами:



В отходящих газах обычно преобладает оксид азота (IV). Однако в большей или меньшей концентрации в них присутствуют и другие оксиды, которые довольно легко переходят друг в друга. Поэтому более универсальным способом очистки газов от оксидов азота является пропускание газа над раскаленным углеродсодержащим материалом. Так как все оксиды азота обладают окисляющим действием, раскаленный углеродсодержащий материал взаимодействует с ними.

Какой углеродсодержащий материал, по вашему мнению, наиболее пригоден для нейтрализации оксидов азота? Напишите уравнение реакции между оксидами азота и выбранным вами материалом.

В дымовых газах сернистый ангидрид (SO_2) сравнительно с оксидами азота представлен шире. В огромных количествах он выделяется при обжиге сульфидных руд цветных металлов:



Заводы цветной металлургии — «поставщики» большей части этого загрязнителя атмосферы. Но еще сильнее отравляют атмосферу тепловые электростанции. Дело в том, что применяемое для выработки электричества топливо — каменный, бурый угли и мазут — всегда содержат соединения серы, которые при сгорании образуют SO_2 . Только электростанции, работающие на природном газе, относительно чисты. В настоящее время на них сжигают природный газ, почти не содержащий сернистых соединений. Хотя массовая доля серы в угле и мазуте сравнительно невелика, колоссальные объемы топлива, ежедневно сжигаемые на тепловых электростанциях, вызывают сильное загрязнение атмосферы.

6.10. Содержащийся в дымовых выбросах сернистый газ, в принципе, с помощью известных вам реакций можно превращать в серную кислоту. Однако оксид серы (IV) в дыме электростанций и металлургических заводов сильно разбавлен, что вызывает большие технологические трудности при его окислении до оксида серы (VI). Поэтому для очистки дымовых газов от сернистого ангидрида обычно приходится искать другие решения. Одним из них является пропускание выбросов, содержащих SO_2 , через водную суспензию сульфита магния.

Напишите уравнение соответствующей реакции.

6.11. Еще один способ поглощения сернистого ангидрида состоит в пропускании дыма через водный раствор аммиака.

Напишите уравнение реакции.

6.12. Какой из двух способов, приведенных выше, вы предпочтете для дальнейшего превращения сернистого газа SO_2 в серную кислоту?

6.13. Предложите основные оксиды, которые можно использовать для извлечения сернистого ангидрида SO_2 из дымовых газов.

6.14. Предложите окислитель, более пригодный для превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI), чем кислород воздуха.

Помимо химических загрязнителей, большие неприятности доставляет наличие в промышленных газовых выбросах большого количества пыли. Особенно много пылевых частиц содержится в отходящих газах металлургических предприятий. Очистить воздух и другие газы от пыли можно пропусканием газов через фильтры или жидкие поглотители — пылеулавливающие жидкости.

6.15. Известен следующий способ снижения запыленности воздуха: загрязненный воздух продувают через камеры, в которых распыляется обычная вода. Капельки воды соединяются (слипаются) с частицами пыли и оседают на дно камеры.

Предложите способ повышения степени очистки запыленного воздуха с помощью разбрызгиваемой воды.

6.16. Значительные трудности возникают в тех случаях, когда требуется очистить от пыли сильно разогретый воздух, чтобы температура его при обеспыливании не понизилась. Представим себе, что необходимо очистить от пыли воздух, имеющий температуру 800°C . Охлаждать такой воздух невыгодно, так как он является носителем теплоты, требующейся для проведения последующего технологического процесса. Применение воды в этом случае исключено.

Предложите жидкости, которые, по вашему мнению, можно использовать для очистки от пыли сильно разогретого воздуха без снижения его температуры.

6.17. Для проведения многих технологических процессов требуется инертная атмосфера. Например, в производстве катализатора для процесса полимеризации даже ничтожные примеси кислорода и влаги оказываются губительными. Такие процессы осуществляют в атмосфере инертного газа, например азота или даже аргона. Эти газы получают ректификацией жидкого воздуха. Поэтому их следует очищать от примесей кислорода и следов влаги. Для этой цели обычно используют восстановители. Так, пропуская инертный газ через трубку с раскаленной медью, можно избавиться от кислорода. Однако влага при таком способе очистки остается в газе.

Предложите способ одновременной очистки инертного газа от кислорода и влаги с помощью металла-восстановителя.

6.18. Какие восстановители, кроме меди, вы можете предложить для очистки инертных газов от кислорода?

6.19. Основной компонент природного газа — метан. Некоторые крупные месторождения природного газа, например Астраханское, Оренбургское, помимо углеводородных газов содержат значительное количество сероводорода. Эта примесь, с одной стороны, опасна, так как вызывает сильную коррозию трубопро-

водов и перекачивающей аппаратуры. Кроме того, при сгорании такого газа получается оксид серы (IV), что вызывает загрязнение атмосферы. С другой стороны, сероводород является ценным химическим сырьем, из которого можно получить, например, серную кислоту.

Предложите рациональные, по вашему мнению, способы очистки природного газа от сероводорода.

6.20. Сырьем для получения углекислого газа в промышленности является смесь, содержащая, кроме CO_2 , метан, оксид углерода (II) и водород. Изобретатели [11, 12] предложили оригинальный способ очистки CO_2 от примесей. Они нашли оптимальные условия для проведения реакции между этаноламином ($\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$) и углекислым газом. Другие компоненты газовой смеси не взаимодействуют с этаноламином, тогда как CO_2 образует с ним соединение, разлагающееся при нагревании на исходные вещества. Этот прием позволяет сначала поглотить CO_2 из смеси газов, а затем вновь его выделить (сравни с 3.15).

Напишите уравнение реакции связывания углекислого газа этаноламином, объясните наблюдаемые явления.

6.21. Очень важно уметь очищать газы от высокодисперсных аэрозолей. Одним из путей решения этой задачи состоит в осаждении таких частиц на электродах в электрическом поле, где они приобретают заряд. (сравни с 6.15). Для повышения эффективности такого осаждения изобретателями [13] предложено сообщать частицам дополнительный электрический заряд путем распыления в аэрозоле жидкости. Микрокапельки жидкости, заряжаясь в электрическом поле, сообщают частицам аэрозоля добавочный заряд. После осаждения аэрозоля вместе с жидкостью ее отделяют от осадка испарением, затем конденсируют и используют вновь.

Сформулируйте требования к такого рода жидкости.

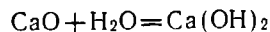
7. ИЗОБРЕТАТЕЛИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

В лабораторной и заводской практике химику постоянно приходится сталкиваться с множеством задач. Иногда их решение можно найти в специальной литературе, но чаще ответы приходится искать самостоятельно. Может быть именно поэтому профессия химика-исследователя всегда привлекала и будет привлекать ищущих, творческих людей. В этом разделе мы предлагаем вниманию читателей несколько примеров такого рода задач.

7.1. Как известно, пары ртути ядовиты, работать с металлической ртутью опасно. Техника безопасности требует для работы с металлической ртутью специального помещения и оборудования, а также мощной вытяжной вентиляции. На заводе возникла проблема наполнения ртутью партии электровакуумных приборов. Однако специально приспособленного для этой цели помещения на предприятии нет.

Предложите способ заполнения ртутью вакуумных приборов, который можно было бы осуществлять в непригодном помещении.

7.2. Цех завода строительных материалов производит гашеную известь:



Продукт может содержать небольшое количество непогашенных частиц оксида кальция, что может оказаться нежелательным при использовании его.

Предложите как можно более простой способ определения в суспензии гашеной извести непогашенных частиц оксида кальция.

7.3. Известно, что каталитическая активность твердых тел тем выше, чем больше величина их удельной поверхности, т. е. чем большую поверхность имеет единица массы катализатора. Особенно важно получение металлических катализаторов (платина, палладий, никель) с высокоразвитой поверхностью.

Предложите способ получения металлического никеля, обладающего большой величиной удельной поверхности.

7.4. Для изучения структуры металлов и сплавов используют так называемые металлографические шлифы — тщательно отполированные пластинки исследуемого металла или сплава. Далее шлифы подвергают обработке химически активными веществами — травлению. Вследствие различия свойств отдельных компонентов образца происходит их избирательное травление. В результате образуется специфическая рельефная картина, по которой можно судить о структуре металла или сплава. Травление шлифа — длительный процесс, который влияет на снижение производительности труда работников аналитической лаборатории металлургических предприятий.

Предложите способ ускорения процесса травления шлифов.

7.5. В полупроводниковой технике применяют тонкие пластинки из монокристаллов металлического германия. Для их получения кристалл сначала распиливают, а затем шлифуют. Поскольку германий представляет собой твердое и при этом весьма хрупкое вещество, процесс распиливания его на отдельные пластинки трудоемок и связан с потерями за счет брака. Кроме того, при распиливании часть металла превращается в опилки, что приводит к непроизводительным расходам.

Предложите более эффективный способ получения тонких пластинок из металлического германия.

7.6. Металлы в коллоидном состоянии находят широкое применение в целом ряде областей современной техники: их можно применять как катализаторы, реагенты, магнитные жидкости и т. д.

Предложите рациональные, по вашему мнению, способы получения коллоидных металлов в среде органических растворителей.

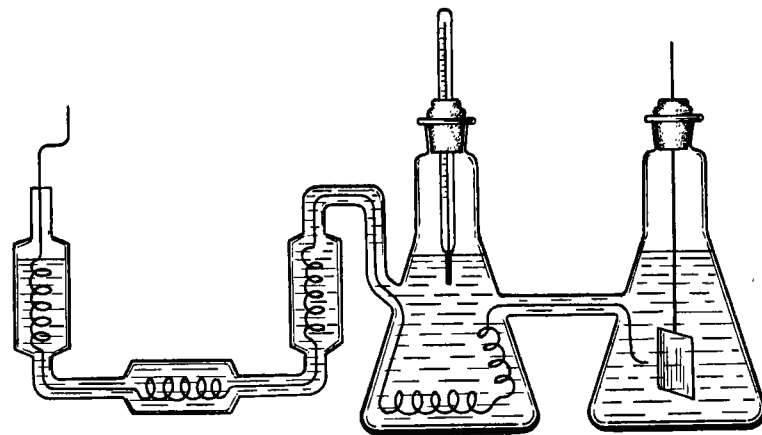


Рис. 1 (7.9)

7.7. Гидросульфит натрия применяют в кожевенной и текстильной промышленности как восстановитель. Его водные растворы при хранении на воздухе недостаточно устойчивы, так как под действием кислорода они окисляются.

Предложите химический способ стабилизации водных растворов гидросульфита натрия.

7.8. Полифосфорная кислота представляет собой систему оксид фосфора (V) — вода, включающую растворенные в ней различные кислоты фосфора (V), например, ортофосфорную (H_3PO_4), метафосфорную (HPO_3), триметафосфорную ($\text{H}_3(\text{PO}_3)_3$), дифосфорную или пиропосфорную ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Это чрезвычайно вязкая и липкая масса. Для проведения специального синтеза, в котором используют полифосфорную кислоту, требуется получить ее в виде тонкоизмельченного высокодисперсного порошка.

Как это сделать?

7.9. В стеклянном сосуде сложной формы застряла металлическая спираль, изготовленная из химически стойкого сплава (рис. 1). В окислителях, кислотах, щелочах и других химических агентах спираль практически нерастворима. Стоимость сосуда намного выше стоимости спирали.

Предложите способ освобождения сосуда от спирали.

7.10. Перемешивание растворов в лабораторной практике в большинстве случаев не вызывает у химиков затруднений. Известно огромное число разнообразных мешалок и других перемешивающих приспособлений. Для интенсивного перемешивания применяют, например, барботирование через жидкость газообразных веществ, встряхивание и т. п. Однако и эта относительно простая операция вызывает иногда значительные трудности.

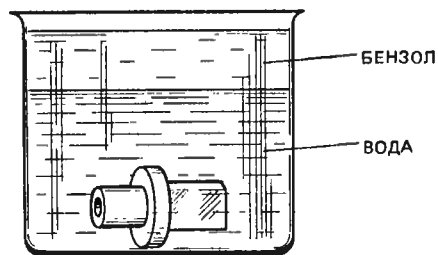


Рис. 2 (7.14)

Представим себе, например, что надо перемешать очень маленькие объемы жидкости.

Предложите способ перемешивания водного раствора в капле жидкости.

7.11. Химикам и технологам приходится концентрировать растворы. Обычно для этой цели применяют выпаривание при атмосферном или пониженном давлении. Однако далеко не все химические вещества можно подвергать нагреванию, необходимому для выпаривания.

Предложите способ концентрирования растворов, не связанный с изменением температуры и не требующий применения вакуума.

7.12. Предложите способ изготовления пористого фильтра из твердеющей на воздухе жидкой полимерной композиции.

7.13. Основная операция при стеклотрубочных работах — соединение стеклянных трубок с помощью пайки. Это несложно сделать, если соединяемые трубки имеют одинаковый или близкий диаметр.

Предложите способ соединения трубок различного диаметра.

7.14. В бак, заполненный водой, на поверхности которой плавает слой бензола, необходимо внести металлическую деталь, окрашенную растворимой в бензоле краской (рис. 2). Необходимо полностью исключить возможность соприкосновения окрашенной поверхности с бензолом. При этом ни бензольный, ни водный слой не должны подвергаться загрязнению.

Предложите способ внесения детали в бак с водой.

7.15. В лабораторной и заводской практике часто возникает необходимость поддержания низких температур. Для этого применяют хладоагенты или, как их еще называют, криогенные вещества. Эти вещества производят на некоторых заводах и хранят в жидком или твердом состоянии в специальных емкостях. В случае необходимости твердое криогенное вещество плавят и подают потребителю.

Как ускорить процесс плавления криогенного вещества перед подачей его потребителю?

8. МЕСТО ДЕЙСТВИЯ — ПОВЕРХНОСТЬ

В практике, как в химической промышленности, так и в лаборатории, широко применяют процессы разделения и очистки веществ. Для этой цели используют множество методов, важнейшим из которых является сорбция — концентрирование химических соединений на поверхности твердого тела (адсорбция) или в объеме жидкости и твердого вещества (абсорбция). Широкое распространение сорбционных процессов нашло отражение и в деятельности изобретателей. Среди 1,3 миллионов зарегистрированных в нашей стране изобретений к химическим можно отнести примерно пятую часть, т. е. 250 тысяч. Из них не менее 10% в той или иной мере связаны с сорбционными процессами. Поэтому будущим изобретателям стоит познакомиться с примерами таких изобретений.

8.1. Чтобы выявить присутствие в атмосферном воздухе тех или иных вредных веществ, часто используют так называемые индикаторные трубки. Это стеклянные трубочки длиной 1—10 см и диаметром 3—5 мм, наполненные порошком твердого сорбента. В качестве сорбента чаще всего применяется пористый оксид кремния (IV) (кремнезем), пропитанный химическим реагентом, способным давать цветную реакцию с вредной примесью. При продувании с помощью насоса (например, велосипедного) анализируемого воздуха через индикаторную трубку реагент взаимодействует с примесью, и сорбент окрашивается. Чем больше содержится обнаруживаемой примеси в воздухе, тем сильнее окраска. По степени окраски сорбента можно довольно точно определить концентрацию примеси.





(8.2)

Предложите вещества, которыми надо пропитать кремнезем, чтобы обнаружить в воздухе примеси хлора, оксида серы (IV), озона, сероводорода и хлороводорода.

Предложите индикаторный состав, пригодный для определения влажности атмосферного воздуха.

8.2. Для установления степени опьянения, например водителей автомашин, разработана весьма эффективная аппаратура, позволяющая за считанные секунды определить концентрацию алкоголя в выдыхаемом воздухе и в крови человека. Однако, снабдить каждого сотрудника Госавтоинспекции такой аппаратурой не представляется возможным, поэтому для первичного анализа выдыхаемого воздуха на содержание паров алкоголя используют индикаторные трубки.

Предложите индикаторный состав, который можно было бы использовать для решения этой задачи.

8.3. Улавливание паров металлической ртути из воздуха производственных помещений — важная санитарно-гигиеническая задача.

Для ее решения можно использовать сорбенты, представляющие собой инертную твердую основу (например, кремнезем), пропитанную веществами, поглощающими ртуть.

Предложите вещества, которые можно использовать для пропитки кремнезема, чтобы полученный сорбент поглощал пары металлической ртути.

8.4. Чем следует пропитать кремнезем, чтобы полученный сорбент мог поглощать оксид азота (IV) из воздуха?

8.5. Предложите вещества, которыми надо пропитать инертный носитель, для приготовления сорбента, способного очищать оксид серы (VI) от примесей оксида серы (IV).

8.6. Бутадиен-1,3 (дивинил) используют для получения полибутадиена — одного из наиболее распространенных синтетических каучуков. Бутадиен-1,3 получают путем дегидрирования бутенов (см. 3.3 и 3.12). В процессе дегидрирования образуется примесь углеводорода ацетиленового ряда — бутин-1. Эта примесь препятствует полимеризации дивинила.

Предложите сорбент, с помощью которого можно было бы очистить бутадиен-1,3 от примеси бутин-1.

8.7. Вода — универсальный растворитель. Она растворяет не только большинство полярных и ионных соединений, но также и многие малополярные вещества, которые лучше растворимы в органических растворителях. Такие соединения можно извлекать из водных растворов методом экстракции гидрофобными органическими растворителями. Предположим, необходимо извлечь из водного раствора находящуюся в нем малополярную примесь. К этому водному раствору добавляют немного, например, четыреххлористого углерода, который не смешивается с водой, образуя отдельный слой. Сосуд многократно встряхивают, чтобы слои как можно лучше перемешались. Примесь за счет лучшей растворимости в четыреххлористом углероде переходит в него. Так с помощью экстракции удается сконцентрировать многие вещества. Экстракция органическими растворителями привлекает еще и тем, что такие растворители обычно легко отогнать, и, следовательно, можно еще более сконцентрировать выделяемое вещество.

Однако процесс экстракции довольно трудоемок. В этом его недостаток по сравнению с сорбцией. Поэтому изобретатели [14] предложили пропитать органическим растворителем пористые гранулы синтетического нерастворимого в воде полимера и использовать такой материал как сорбент для извлечения веществ из водных растворов.

Сформулируйте требования к органическому растворителю, которым надо пропитывать гранулы полимера.

8.8. Пропиточные сорбенты, о которых говорилось выше (см. 8.7), имеют общий недостаток: продолжительность их действия, как правило, недостаточна. Вещество, которое используют для пропитки, в процессе работы смывается с поверхности носителя и качество сорбента падает.

Предложите идею принципиального увеличения стабильности действия сорбентов.

8.9. Два наиболее распространенных типа адсорбентов: силикагель — высушенный гель кремниевой кислоты и активированный уголь. Для каждого из них есть вещества, которые особенно хорошо на них адсорбируются. Если стоит задача приготовления универсального сорбента, который мог бы поглощать более

широкий набор веществ, силикагель можно перемешать с углем и получить таким путем смешанный сорбент.

Предложите оптимальный, по вашему мнению, способ приготовления смешанного силикагель-угольного сорбента.

8.10. В одном из цехов химического завода производят тетраэтилсвинец — добавку к бензину, которая повышает его октановое число (см. 2.1). Тетраэтилсвинец — чрезвычайно ядовитое летучее соединение. Чтобы он не попал в атмосферу цеха, вентиляционные газы прокачивают через колонны с активированным углем, на котором тетраэтилсвинец хорошо адсорбируется. По мере работы активированный уголь насыщается и теряет сорбционную активность.

Предложите рациональный, по вашему мнению, способ регенерации угольного сорбента.

8.11. Любой сорбент со временем насыщается и его необходимо регенерировать. Для этого во многих случаях приходится переносить сорбент из одного аппарата в другой, а затем обратно. Процессы перемещения сорбента желательно механизировать и автоматизировать. Особенно это важно в тех случаях, когда сорбенты применяются в таких опасных производствах, как синтез ядохимикатов или переработка ядерного горючего.

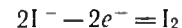
Предложите идеи, которые могли бы быть положены в основу автоматизированного транспорта сорбентов.

8.12. В области химии целлюлозы разработаны многочисленные методы «прививки» к целлюлозным волокнам различных функциональных групп, фрагментов биологически-активных мо-

лекул и фармацевтических препаратов. Таким путем получают ткани и изделия из них, обладающие специфическими свойствами, например, плащевая ткань с водоотталкивающими свойствами, бинт с лечебными свойствами.

Предложите несколько идей сочетания в одном текстильном материале различных полезных свойств.

8.13. Иод в природных водах содержится в виде иодидов. Их окисляют до свободного иода:



Свободный иод концентрируют на сорбенте (см., например, [15]), затем очищают сублимацией (возгонкой).

Какой из известных сорбентов вы предпочтете для концентрирования иода?

8.14. Возможности сорбционной химической технологии сильно возросли после открытия синтетических ионообменных материалов, которые, как известно, представляют собой полимерную основу с привитыми кислотными или основными группами. Катионообменники содержат группировки серной, фосфорной, угольной и других кислот. В контакте с раствором катионообменники ведут себя как твердые, нерастворимые вещества, обладающие всеми свойствами соответствующей кислоты. Анионообменники, в основном, содержат азотсодержащие основания, чем и определяется их химическая природа. С помощью ионообменных сорбентов можно очистить от катионных и анионных примесей самые различные химические продукты. Последовательное пропускание раствора через катионо- и анионообменник позволяет очистить раствор и от катионов, и от анионов.

Изобретатели [16] предложили очищать плавиковую кислоту от ионных примесей путем пропускания раствора кислоты через ионообменные колонки.

Какие недостатки имеет такое предложение?

8.15. Технический белый фосфор изобретатели [17] предлагают очищать от ионных примесей, перемешивая расплавленный фосфор с ионообменными сорбентами.

В каком температурном интервале целесообразно, по вашему мнению, вести процесс такой очистки белого фосфора. Какие трудности вы видите на пути реализации предложенного способа?

8.16. Как очистить фенол от примеси анилина?

8.17. В предыдущих задачах применение ионитов касалось, в основном, очистки веществ тех или иных классов: неорганических, а также органических соединений. Однако иониты используют и в синтезе. Так, с целью получения нитритов обменными реакциями нитритов натрия или бария с растворимыми солями других металлов, эти реакции осуществляют на катионитах [18].

Какие преимущества вы видите в использовании нерастворимых ионообменных смол при синтезе соединений? Вещества каких классов соединений можно получить таким путем?



9. ИЗМЕРЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ

По-видимому, нет необходимости доказывать, что настоящая наука, а значит и промышленность, начинается тогда, когда появляется возможность количественной оценки того или иного явления, когда можно ответить на вопросы: как? Почему? Когда? Сколько? — языком цифр. Точные количественные измерения составляют основу современной химии. Чувствительность методов измерения постоянно повышается, достаточно сказать, что химики с помощью физиков и инженеров научились «взвешивать» отдельные молекулы или даже их фрагменты; научились измерять продолжительность процессов, которые длятся всего несколько пикосекунд (10^{-12} с); научились обнаруживать одну молекулу примеси среди миллиарда молекул основного продукта.

Для того, чтобы повысить чувствительность методов измерения, химики используют новейшие достижения в различных областях физики и электроники, привлекают для этого кибернетику. Одним словом, используют весь арсенал современной техники.

Велика в этой работе роль изобретателей. Предлагаемые изобретателями технические решения, разумеется, далеки от материала, изучаемого в средней школе и даже в высших учебных заведениях, поэтому у нас нет возможности привести в этом разделе примеры задач, соответствующих лучшим достижениям измерительной техники в химии. Мы ограничимся лишь демонстрацией нескольких простых, но оригинальных приемов, которые позволяют повысить качество химических измерений.

Интересно, что связь между химией и измерительной техникой двояка: применение точных измерений ведет к прогрессу химии и, наоборот, использование химических методов зачастую оказывается очень полезным для повышения точности измерений параметров, которые, по существу, непосредственно к химии не относятся. Примеры изобретений такого рода также приведены в этом разделе.

9.1. Количественное измерение влажности газов находит применение во многих областях промышленности. Для определения влажности используют целый набор различных приборов.

Предложите наиболее простой, по вашему мнению, способ определения влажности газа, если в качестве измерительного устройства у вас имеются только аналитические весы. Никаких химических реактивов, в том числе и сорбентов, у вас нет.

9.2. Процентное содержание водорода в органических соединениях обычно определяют путем сжигания навески вещества с последующим измерением массы получившейся воды. По массе воды можно рассчитать массу водорода, входившего в состав навески. Точность анализа определяется чувствительностью используемых весов, которая в полевых геологических лабораториях обычно невысока. Необходимо повысить точность анализа на содержание водорода, например, в найденных геологами образцах угля.

Предложите способ повышения точности определения водорода.

9.3. Добываемая на нефтепромыслах нефть всегда содержит эмульгированную воду. Массовую долю воды в нефти необходимо знать.

Предложите физический метод определения массовой доли воды в нефти, который можно было бы применить для серийных массовых анализов.

9.4. На предприятиях промышленности строительных материалов необходимо определять влажность сыпучих материалов — песка, цемента, извести и т. п. Одним из методов определения влажности служит измерение электропроводности порошков. Однако электропроводимость сильно зависит от количества контактов между отдельными частицами, т. е. от рыхлости порошка, плотности его засыпки.

Предложите способ стандартизации измерений электропроводности влажных порошков.

9.5. На химическом комбинате отлаживается процесс, в котором участвует концентрированная серная кислота, нагретая до температуры 80°C .

Предложите способ непрерывного измерения концентрации серной кислоты, который можно было бы автоматизировать.

9.6. Выделение теплоты в химических и физико-химических процессах можно использовать для определения концентрации веществ. Разумеется, тепловой эффект будет тем больше, чем выше массовая доля вещества в анализируемой смеси. В аналитической химии такой метод получил название «термохимическое титрование». С его помощью можно установить, например, концентрацию крепких растворов серной кислоты, измеряя тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении их водой.

Как влияет объем анализируемой пробы серной кислоты и способ ее смешивания с водой на результат и точность анализа?

9.7. Для измерения вязкости жидкостей применяют специальные приборы — вискозиметры. Такие измерения очень важны, но, зачастую, методика их требует больших затрат труда. Особенно трудно определять вязкость «густых» жидкостей, например, клеев. Изобретатель В. В. Патуров [19] придумал простой



(9.7)

способ сравнительной оценки вязкости клеев. Он предложил нанести каплю клея на прозрачную пластинку и затем наложить на нее вторую такую же пластинку. Под действием веса верхней пластинки капля растекается и по размерам получающегося круглого пятна можно судить о вязкости клея. Чем больше пятно, тем ниже вязкость.

Как вы думаете, будут ли зависеть результаты измерения вязкости от химической природы клея и материала пластинок?

9.8. Для оценки шероховатости поверхностей изобретатели [20] предложили на изучаемую плоскую поверхность наносить каплю жидкости, которую накрывают стеклянной пластинкой и измеряют диаметр растекшейся под пластинкой капли.

Какова зависимость диаметра капли от шероховатости поверхности? Будет ли зависеть диаметр растекшейся капли от химической природы используемой жидкости?

9.9. Для измерения проницаемости тонких пленок газами изобретатели [21] предложили такой способ: на стеклянную пластинку наносят тонкий слой металлического серебра, затем сверху накладывают исследуемую пленку и помещают образец в атмосферу, содержащую сероводород. Чем сильнее чернеет серебряный слой, тем легче газы проходят сквозь пленку.

Напишите уравнение происходящей химической реакции. Можно ли вместо серебра использовать более дешевые металлы? Предложите другие сочетания проникающего газа и химической природы меняющего окраску слоя.

9.10. На заводах нередко возникает необходимость точного измерения внутреннего объема тех или иных аппаратов. Эта задача не представляет никаких трудностей, если аппарат имеет несложную геометрическую форму или если он невелик по размерам. Сложнее обстоит дело в тех случаях, когда надо измерить внутренний объем многометрового реактора неправильной формы.

Предложите простейший, на ваш взгляд, способ измерения емкости крупных аппаратов произвольной формы.

9.11. Из замкнутого резервуара (рис. 3) в реактор поступает агрессивная и ядовитая жидкость.

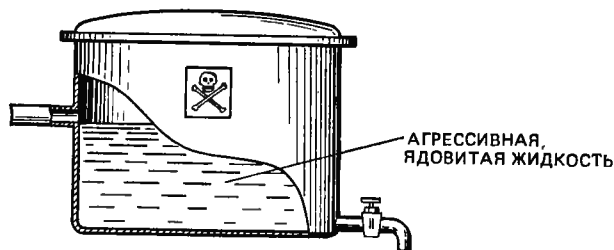


Рис. 3 (9.11)

Предложите способ измерения скорости ее истечения, если никаких измерительных устройств на пути жидкости установить нельзя.

9.12. На химическом заводе необходимо постоянно контролировать плотность жидкости, которая находится в резервуаре под давлением газа.

Предложите способ контроля плотности жидкости, позволяющий автоматически регулировать изменение параметров (давление, температура) процесса в резервуаре.

9.13. На металлургических заводах при производстве тугоплавких и особо чистых металлов задача измерения температуры их расплавов становится довольно сложной проблемой. В случае тугоплавких металлов измерительные устройства нельзя ввести в расплав, так как большинство материалов, из которых изготовлены устройства, не выдерживает длительного воздействия высоких температур. В расплавы сверхчистых металлов также нежелательно вводить посторонние тела, поскольку даже ничтожные примеси других веществ могут резко ухудшить свойства металла. Поэтому в подобных случаях используют бесконтактные способы измерения температуры. Наиболее известный из них — пирометрия. Этот метод основан на измерении интенсивности свечения нагретого тела. Чем ярче светится тело, тем выше его температура. Однако точность этого метода в некоторых случаях недостаточна.

Предложите другой физический метод измерения температуры расплавленных металлов и сплавов.

9.14. Предложите способ непрерывного контроля содержания примеси водорода в гелии.

9.15. В геохимической лаборатории исследуют состав воды вулканического минерального источника. Оказалось, что в воде помимо минеральных солей содержится растворенный водород.

Предложите рациональный способ количественного определения растворенного в воде водорода.

10. ХИМИКИ ИЗОБРЕТАЮТ УСТРОЙСТВА

В лаборатории и на заводе химики имеют дело с более или менее сложным оборудованием. Поэтому в практике работы химиков всех специальностей постоянно возникают задачи, связанные с улучшением уже имеющихся или с созданием новых, неизвестных ранее приборов, приспособлений, аппаратов и т. п., т. е. объектов, которые на патентном языке объединены понятием «устройство».

10.1. Одной из наиболее распространенных в химической практике операций является перегонка (ректификация) жидкостей. Ректификацию используют для разделения жидкостей в соответствии с температурами их кипения. При перегонке органических веществ — почти всегда горючих и огнеопасных — важно не пропустить момент ее окончания. Перегонять досуха нельзя, это чревато, как минимум, выходом из строя оборудо-

вания. Вспомните о чайнике, забытом на огне. На кухне дело кончится потерей чайника. На заводе такая забывчивость обойдется намного дороже: может возникнуть пожар или даже произойти взрыв.

Предложите идею автоматического выключения нагревателя при завершении перегонки.

10.2. Кроме основного нагревателя (см. 10.1), с помощью которого разделяемая жидкость поддерживается в кипящем состоянии, нередко приходится обогревать и саму колонну. Для этого применяют электронагреватель (например, обмотка из нихромовой проволоки необходимой длины и сечения), изолированный от окружающей среды кожухом.

Как автоматически поддерживать температурный режим нагрева колонны во время ее работы?

10.3. В тонких биохимических экспериментах иногда необходимо смешивать микропотоки жидкостей биологического происхождения. Потоки эти столь малы, что какие-либо механические устройства с движущимися частями для целей перемешивания неприменимы.

Предложите принципиальную схему устройства для смешивания микропотоков нескольких жидкостей в один общий поток. Как, по вашему мнению, можно регулировать степень смешения?

10.4. Для измерения расхода жидкостей и газов изобретено множество различных устройств. Иначе обстоит дело с непрерывным измерением скоростей движения сыпучих материалов.

Предложите идею для изготовления счетчика расхода сыпучих материалов, которые движутся, например, по вертикальной трубе.

10.5. Предложите принципиальную схему устройства, которое могло бы автоматически сигнализировать о появлении в атмосферном воздухе хлора.

10.6. В различных технологиях, связанных с превращениями веществ (химическая, нефтяная, пищевая, фармацевтическая, целлюлозно-бумажная, строительная промышленность), широко используют различные пробоотборники. Они необходимы, например, когда надо взять на анализ небольшую порцию продукта, текущего по трубопроводу. Эта задача решается элементарно, если по трубе течет однородная жидкость. А теперь представьте себе, что в трубопроводе движется пульпа, содержащая жидкость, взвесь мелких твердых частиц, пузырьки газа и требуется отобрать на анализ пробу пульпы, не нарушив соотношение между ее компонентами, т. е. проба должна быть представительной.

Предложите схему устройства для отбора из трубопровода пробы многофазных смесей.

10.7. В промышленности часто приходится иметь дело с введением в процесс сыпучих и кусковых материалов (обжиг серного

колчедана, доменный процесс и др.). Подавать такой материал требуется строго определенными порциями в заданное время.

Предложите надежный и простой, на ваш взгляд, объемный дозатор для сыпучих и кусковых материалов.

10.8. В заводских лабораториях часто необходимо проводить серийные анализы, в которых многократно отмериваются определенные порции жидкости. Простейшими и наиболее распространенными дозаторами жидкостей являются пипетки и бюретки. С пипеткой вы знакомы по школьному химическому практикуму. Бюретка похожа на пипетку — это, как правило, градуированная трубка с узким носиком и запорным устройством перед носиком (обычно это кран). Бюретки применяют при титровании, для измерения точных объемов и пр. Микробюретки отличаются от обычных тем, что они имеют градуировку не по 0,1 мл, а по 0,01 мл и обеспечивают таким образом точность до 0,005 мл.

Предложите простое устройство, которое позволило бы автоматически устанавливать нулевое положение в микробюретке. Предложите наиболее простой способ повышения точности и облегчения измерений пипеткой, если имеется пипетка для жидкости, содержащая трубку с баллончиком (например, резиновым). Какой, по вашему мнению, должна быть пипетка для отмеривания различных объемов ядовитой жидкости?

10.9. Хорошим прибором для получения газов путем реакции между жидким и твердым веществами является аппарат Киппа. Такой аппарат, один раз заряженный, может служить на уроках химии и физики для получения необходимого газа в течение года. Основным недостатком его, к сожалению, является длительность перезарядки, а также, в некоторых случаях, большие



(10.10)

количества используемых реагентов. В лабораторной практике, однако, нередки случаи разового получения какого-либо газа в небольших количествах (например, для качественного анализа). Большое распространение получили так называемые микрогенераторы газов — работающие по принципу аппарата Киппа упрощенные приборы. С микрогенератором можно работать в помещении без дополнительной вентиляции.

Предложите устройство для получения газов в лабораторных условиях, перезарядка которого не требовала бы разборки, а ограничилась лишь промывкой.

10.10. Чистый углекислый газ используют во многих областях техники. Для этого его закачивают в баллоны и в сжатом виде развозят потребителям. Вместе с тем разработаны компактные установки, позволяющие эффективно выделять CO_2 из смесей, в которых его концентрация составляет десятки процентов. Эти же установки позволяют очищать углекислый газ.

Предложите источник технического углекислого газа, пригодный для его получения в любом, даже удаленном от промышленных предприятий, месте.

11. РАЗНЫЕ ЗАДАЧИ

11.1. Жидкие смазочные масла иногда содержат небольшое количество воды. Примесь эта нежелательна, она ухудшает эксплуатационные характеристики масла. Для количественного определения концентрации воды в маслах разработано несколько методик, довольно трудоемких и требующих применения специальной аппаратуры (см. 9.3). Но прежде чем делать количественный анализ, хорошо бы знать — а есть ли в масле вода вообще?

Предложите простейший, на ваш взгляд, способ качественного анализа жидких смазочных масел на содержание воды.

11.2. Металлический магний и его сплавы отличаются низкой плотностью и достаточной механической прочностью. Однако применение этих материалов ограничено вследствие их малой коррозионной устойчивости, обусловленной химической активностью магния. Одним из возможных способов защиты магниевых сплавов от коррозии является фосфатирование поверхности изделий из них — покрытие поверхности тонкой и прочной пленкой фосфата магния.

Предложите способ химического фосфатирования магниевых сплавов.

11.3. Для производства фармацевтических препаратов сульфата магния (сернокислая магнезия, горькая, или английская, соль MgSO_4) необходимо весьма тщательно очищать его от примесей тяжелых металлов, например марганца. Понятно, что в процессе очистки нельзя использовать токсичные реагенты.

Чем можно осадить ионы тяжелых металлов, содержащихся

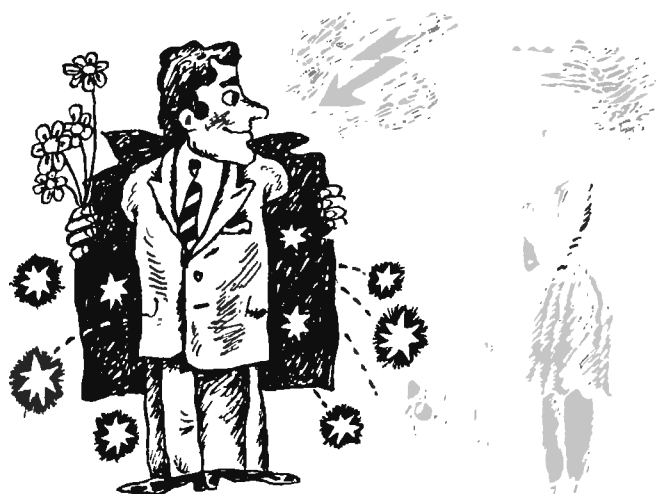
в виде небольшой примеси к сульфату магния? Предложите оптимальный вариант.

11.4. Широко применяемые в технике, промышленности и быту полимерные материалы — полиэтилен и полипропилен — обладают свойством гидрофобности: они очень плохо смачиваются водой. Для большинства технических применений этих полимеров их гидрофобность не играет роли. Однако иногда она является существенным препятствием для применения этих материалов.

Предложите способ получения полиэтилена с гидрофильной поверхностью — поверхностью, хорошо смачиваемой водой.

11.5. Известно, что текстильные материалы, содержащие синтетические волокна, легко электризуются от трения. Одежда из таких материалов нуждается в антистатической обработке, которая состоит, например, в пропитывании ткани или готовой одежды ионными соединениями. Эти соединения несколько увеличивают электропроводимость материалов и электрический заряд получает возможность стекать. В технике и промышленности также приходится сталкиваться с этим нежелательным явлением: такие широко используемые полимерные материалы, как поливинилхлорид и органическое стекло, легко электризуются.

Предложите неорганические вещества, которые, на ваш взгляд, можно использовать для антистатической обработки органопластика. Как бы вы поступили для уменьшения электризации в случае трущихся деталей, например, из поливинилхлорида?



(11.6)

11.6. Заряды статического электричества представляют большую опасность для многих химических и нефтехимических производств. Жидкости, не проводящие электрический ток, при перекачивании электризуются за счет трения. Поэтому каждое используемое в промышленности органическое соединение необходимо испытывать на электризацию.

Предложите способ быстрого образования в жидкости статического электрического заряда.

11.7. На заводе душистых веществ находит применение 2,6-диметил-октатриен-2,4,6 (аллоцимен). Этот непредельный углеводород представляет собой вязкую жидкость, кипящую при температуре 148—192 °С. Традиционный метод очистки технического триена путем перегонки в вакууме, как правило, не позволяет избавиться от нежелательных близки кипящих примесей.

Предложите принципиально иной способ очистки 2,6-диметил-октатриена-2,4,6 от нежелательных примесей, не содержащих кратных связей.

11.8. Поскольку луч света представляет собой электромагнитную волну, то когда луч попадает из одной среды в другую, наблюдается его преломление. Так, любая жидкость преломляет световой луч, когда он попадает в нее из воздуха. Чем плотнее жидкость или раствор, тем сильнее лучепреломление. Коэффициент преломления является индивидуальной характеристикой чистых веществ. Его легко можно измерить с помощью несложного оптического прибора — рефрактометра.

Как вы думаете, одинаков ли коэффициент преломления света для жидких углеводородов ряда метана? Предложите способ измерения концентрации раствора с помощью рефрактометра.

11.9. Некоторые химические соединения способны люминесцировать — светиться под воздействием, например, ультрафиолетового облучения. Такие вещества носят название «люминофоры». Часто бывает достаточно ничтожного количества люминофора, чтобы обнаружить его присутствие в пробе. Это свойство люминофоров используется в самых различных областях техники. Например, с их помощью удалось выявить направление подземных водных потоков в горных массивах. Для этого небольшим количеством люминофора «пометили» уходящую под землю воду, а затем выяснили, в какую водную (речную) систему попадает меченая вода.

Как, по вашему мнению, следует с помощью люминесцентной метки контролировать герметичность закупорки партии стеклянных банок с продукцией?

11.10. С помощью люминесцентной метки можно проследить за передвижением потока твердых частиц порошков или кристаллов на химическом заводе. Для этого небольшую часть гранул метят люминофором и, периодически отбирая пробы, выясняют направление и скорость движения всего потока частиц.

В цехе завода минеральных удобрений возникла необходимость проследить за движением потока мелких частиц — кристаллов хлорида калия. На часть кристаллов нанесли люминесцентную метку. Однако, из-за трения между движущимися частицами люминофор (сульфид цинка) быстро осыпался и эксперимент не удался.

Предложите способ мечения кристаллов хлорида калия сульфидом цинка, чтобы метка не осыпалась от трения.

11.11. Оксид хрома (VI), хроматы и дихроматы щелочных металлов широко используют для хромирования металлических изделий, в производстве кожи, как окислители, и др. Сточные воды этих производств содержат соли хрома (III) иногда с примесью исходных более ядовитых производных хрома (VI). Обычно такие сточные воды обрабатывают восстановителями в присутствии щелочных агентов и выпадающие в осадок соединения хрома (III) направляют для дальнейшей переработки (см. 4.9). Таким образом, существующая технология многостадийна и экологически опасна. Для того, чтобы возвращать хром (VI) в производство и следовательно делать его безотходным, была предложена оригинальная идея — окислять соединения хрома (III) озоном в кислой среде.

Напишите уравнение реакции. Чем выгодно применение озона в качестве окислителя? Какой еще окислитель, на ваш взгляд, удобно использовать? Какое соединение хрома (VI) наиболее рентабельно использовать в этом замкнутом цикле?

11.12. Водные растворы многих медицинских препаратов подвергаются микробиологическому разложению: попадающие в них бактерии активно воздействуют на находящиеся в растворе химические соединения. Они могут их усваивать, перерабатывать, выделять в раствор новые нежелательные вещества. Чтобы предотвратить это вредное воздействие микробов на фармацевтические препараты, их стерилизуют — подвергают длительному нагреванию. При такой обработке большинство микроорганизмов погибает. Однако, далеко не все химические вещества выдерживают режим стерилизации. Многие из них неустойчивы в горячей воде, подвергаются гидролизу, претерпевают разнообразные превращения.

Предложите способы, которые, по вашему мнению, можно было бы использовать для освобождения растворов фармацевтических препаратов от микробов без применения нагревания.

11.13. Через заводское (лабораторное) помещение проходит горизонтальный участок водопровода. Необходимо определить направление движения воды по трубе.

Как это сделать, не прибегая к сколько-нибудь сложному оборудованию?

11.14. Любые деревянные конструкции и сооружения (от мебели до кораблей) — прекрасный полигон для насекомых-древоточцев. Гусеницы этих животных разрушают древесину, про-



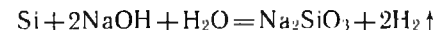
грызая в ней многочисленные ходы. Борьба с древоточцами осложняется еще и тем, что биология их недостаточно изучена. Попробуй разберись в жизни насекомых, если они скрыты в толще дерева!

Как же все-таки проследить за жизнью древоточцев, сделать ее видимой?

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

1. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-НЕОРГАНИКИ

1.1. Кремний амфотерный элемент. Поэтому он реагирует с растворами щелочей (сравните с 7.3):



Чистый кремний намного дороже, чем его сплавы с железом. Интенсифицировать (ускорить) любой химический процесс можно с помощью катализатора. Авторы изобретения [22] обнаружили, что эта реакция ускоряется в присутствии добавки алюминия.

1.2. Искомый щелочноземельный металл должен удовлетворять двум основным требованиям: он должен быть химически активен и доступен. Это кальций. Остальные щелочноземельные элементы (Sr, Ba) относительно редки и дороги. Возможно также применение сплавов и интерметаллических соединений [23] кальция с магнием, например CaMg_2 .

1.3. Угольные аноды при электролизе хлорида натрия широко применяют. Это связано с их дешевизной и относительной устойчивостью в среде выделяющегося хлора. Применение анодов из благородных металлов экономически невыгодно. Задача состоит в том, как, сохранив материал анода, сделать его более устойчивым к кислороду, который выделяется вместе с хлором. Следовательно, анод необходимо защитить инертным по отношению к кислороду и хлору покрытием. Не забудьте, что это покрытие должно обязательно быть электропроводным.

Изобретатель Н. Н. Туманов [24] предложил покрывать поверхность угольных электродов тонким слоем карборунда (карбида кремния SiC , см. 1.21). Этот материал электропроводен, стоек по отношению к сильным окислителям, механически прочен. Стоимость таких анодов, конечно, выше, чем угольных. Однако, выигрыш от увеличения времени их эксплуатации и чистоты получаемого хлора окупает затраты на покрытие анода карборундом.

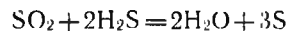
1.4. Самым дешевым реагентом для получения хлора в лаборатории является хлорная известь. Содержащийся в ней смешанный гипохлорит кальция взаимодействует с соляной кислотой:



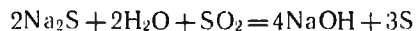
Авторы изобретения [25] нашли оптимальные условия — температуру и концентрацию кислоты — для проведения такого процесса.

Стоит отметить, что для промышленного получения хлора этот метод, разумеется, неприемлем, так как саму хлорную известь получают на заводах пропусканием хлора через известковое молоко (взвесь гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде), а также электролизом водного раствора хлорида кальция без диафрагмы.

1.5. Процесс Клауса представляет собой взаимодействие оксида серы (IV) с сероводородом в присутствии железного катализатора:

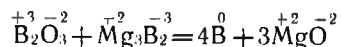


Аналогично, в присутствии воды протекает и реакция сульфидов щелочных металлов с сернистым газом:



Сульфид натрия, как соль слабой кислоты и сильного основания, легко подвергается гидролизу. Образующийся сероводород вступает в реакцию Клауса. Изобретатели [26] оптимизировали эту реакцию: подобрали температурный режим процесса образования серы.

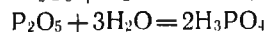
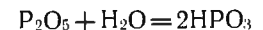
1.6. Изобретатели [27] предложили остроумный метод: они решили использовать для восстановления бора из борного ангидрида борид магния:



Здесь важно учитывать, что восстановителем является уже не магний, а бор в степени окисления -3 .

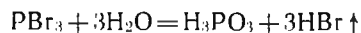
Поскольку бор не растворяется в разбавленных кислотах, его легко выделить из получающейся смеси, обработав ее слабым раствором кислоты, например, соляной.

1.7. Для связывания воды можно использовать водоотнимающие агенты, например, оксид фосфора (V), который бурно и необратимо реагирует с водой:



Однако, изобретатели [28] предлагают воспользоваться для осушки хлороводорода хлоридом алюминия. Красота этого решения заключается в том, что безводный хлорид алюминия, будучи весьма гигроскопичным веществом, эффективно поглощает влагу и при этом за счет гидролиза сам выделяет хлороводород.

Эта же идея лежит в основе изобретения [29]. Для осушки бромоводорода авторы предлагают использовать трибромид фосфора, который при гидролизе дает чистый бромоводород:



(1.7)

1.8. Изобретатели [30] предлагают использовать для получения фтороводорода из плавикового шпата ортофосфорную кислоту при температуре 250°C . При этом в твердой фазе образуются кальциевые соли фосфорных кислот (см. 7.8), которые являются ценным удобрением. Свойства кислоты: малая летучесть и достаточная сила для вытеснения фтороводорода из CaF_2 .

1.9. Прямая реакция протекает при более высокой температуре (400°C и выше), обратная — при относительно низкой (150°C). Степень окисления ниобия в обоих соединениях одинакова ($+5$).

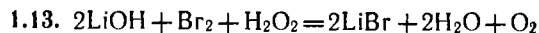
1.10. Для концентрирования азотной кислоты можно использовать различные твердые осушители. Для этой цели пригодны фосфорный ангидрид (см. 1.7), безводные сульфаты, хлориды щелочноземельных металлов, образующие устойчивые кристаллогидраты. Однако требования практики всегда связаны с экономичностью предлагаемого процесса. Осушитель должен удовлетворять двум условиям: быть дешевым и доступным и использоваться многократно, разумеется, каждый раз после регенерации (см. 1.9). При этом необходимо подбирать такие осушители, которые не загрязняли бы готовую продукцию.

Авторы [31] предложили использовать для концентрирования азотной кислоты безводные нитраты магния и цинка. Перегоняя разбавленную азотную кислоту над этими нитратами или над их смесью, можно получить концентрированную кислоту без опасения ее загрязнения.

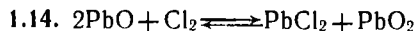
1.11. Чтобы избежать загрязнения гидроксидов ионами щелочных металлов, вообще говоря, можно применить в качестве осадителя раствор аммиака и последующее нагревание для его удаления. Однако на этом пути часто возникают осложнения. Во-первых, многие гидроксиды при нагревании разлагаются,

во-вторых, аммиак образует с ионами многих тяжелых металлов комплексные соединения. Авторы [32] предложили для осаждения нерастворимых гидроксидов использовать органические основания — алкиламины. Требование к алкиламинам: они должны содержать необходимое количество алкильных групп (это затрудняет образование комплексов), хорошо растворяться в воде и быть достаточно летучими.

1.12. Чтобы сместить равновесие вправо, необходимо обеспечить выведение хотя бы одного продукта из сферы реакции, например выпадение осадка гидрокарбоната натрия. Эта кислая соль малорастворима в холодной воде, поэтому раствор надо охлаждать. Авторы [33] предлагают вести процесс при температуре 0°C.

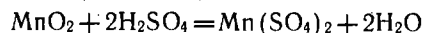


Авторы [34] подобрали оптимальные условия проведения этой реакции. В избытке могут быть только бром и перекись водорода, которые легко удалить, а гидроксид лития, напротив, необходимо брать в недостатке, так как он может загрязнить продукт.

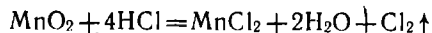


Повышение температуры должно способствовать обратной реакции. Увеличение избытка газообразного хлора будет сдвигать равновесие вправо.

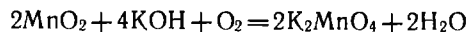
1.15. Сырьем для получения сульфата марганца (IV) может служить [35] оксид марганца (IV), который встречается в природе в виде минерала — пиролюзита:



Получить аналогичным способом хлорид марганца (IV) нельзя, так как при взаимодействии MnO_2 с соляной кислотой выделяется свободный хлор:



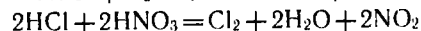
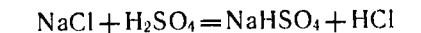
1.16. Реакция получения манганата калия из оксида марганца (IV) известна очень давно:



Авторы [36] подобрали для ее осуществления оптимальные условия. Расплав щелочи предпочтительно использовать из-за крайне низкой растворимости в воде пиролюзита. Избыток щелочи и давление воздуха будут способствовать образованию целевого продукта.

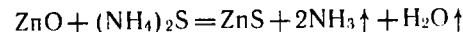
1.17. Итальянские авторы [37] запатентовали в нашей стране способ совместного производства сульфатов щелочных металлов и хлора. Понятно, что для получения хлора из хлоридов их надо окислить. В качестве окислителя изобретатели предлагают использовать азотную кислоту, которую они добавляют к серной.

Однако хлор будет содержать примесь оксидов азота. Для большинства практических задач эта примесь нежелательна, поэтому необходимо предусмотреть дальнейшую очистку хлора от оксидов азота.



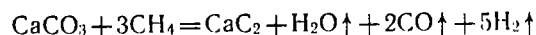
1.18. Для восстановления сульфата кальция выгодно использовать как можно более дешевые углеродсодержащие вещества. В качестве таких веществ М. И. Чудаков [38] предложил применять лигнин, который является отходом целлюлозно-бумажного производства. Разумеется, можно использовать и древесные опилки, стружки. Достоинством данного технического решения является организация комплексного производства: в процессе получения важного промышленного продукта используют отходы, которые загрязняют природу.

1.19. В принципе, для получения сульфида цинка из его оксида можно применить сероводород. Однако в качестве источника H_2S удобнее использовать сульфид аммония, который при спекании с оксидом цинка дает сульфид цинка и летучие продукты — водяной пар и аммиак:

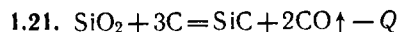


Изобретатели [39] оптимизировали эту реакцию и подобрали катализатор.

1.20. Автор [3] предложил вместо кокса использовать природный газ, основной составной частью которого является метан:

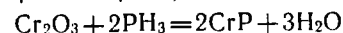


Использование природного газа для получения карбида кальция будет экономически выгодно там, где он имеется в достаточном количестве.



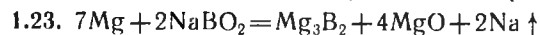
Поскольку эта реакция сильно эндотермична, сырье необходимо интенсивно нагревать, а образующийся оксид углерода (II) для увеличения выхода карбида кремния следует постоянно откачивать [40].

1.22. В качестве восстановителя можно использовать фосфористый водород — фосфин. Это газообразное соединение разлагается при нагревании, образуя фосфор и водород. Водород в момент выделения восстанавливает оксид до металла, который реагирует с фосфором, например:



Преимуществом такого способа получения фосфидов является возможность использования в качестве сырья оксидов. Кроме

того, процесс можно регулировать, изменяя скорость подачи фосфина или разбавляя его инертным газом [41].



Авторы [42] оптимизировали этот процесс, что привело к оригинальной технологии получения чистого борида магния и металлического натрия. Если пары натрия не отгонять, то равновесие сместится влево, поскольку натрий активнее магния.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.24. Изобретатели [43] предложили для фторного «вскрытия» использовать фториды ксенона, прежде всего фторид ксенона (II) — XeF_2 . Эти соединения, в отличие от свободного фтора, не обладают коррозионной активностью. С ними удобно работать. Их можно рассматривать как своеобразные «консервы» фтора.

Эта задача представляет собой замечательную иллюстрацию важности фундаментальных научных исследований. Канадский ученый Н. Бартлетт в 1962 г. опубликовал результаты своих работ по исследованию химических свойств инертных газов, в частности описал способы получения соединений ксенона со фтором и кислородом. Сначала казалось, что эти работы имеют только чисто научную ценность — наконец-то получены соединения элементов, которые все считали химически абсолютно

инертными. Но прошло всего несколько лет и соединения, которые казались экзотическими, нашли практическое применение в различных областях науки и техники, например, для синтеза фторидов.

При практическом осуществлении процесса фторирования производными ксенона приходится заботиться о сбережении ксенона, выделяющегося при разложении его фторидов. Дело в том, что ксенон содержится в воздухе в очень небольших количествах и потому дорог. В связи с этим после фторирования его собирают и используют вновь для получения фторидов.

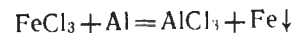
1.25. Сразу же напрашивается простое решение: использовать для связывания натрия хлороводород. Однако такой путь неприемлем, поскольку этот газ будет взаимодействовать и с алюминием, что приведет к большим потерям. Кроме того, хлороводород вызывает сильную коррозию аппаратуры. Следовательно, для обеспечения высокой чистоты металлического алюминия в качестве хлорирующего агента нельзя использовать хлориды никаких других элементов, кроме самого алюминия. Изобретатели [44] предложили обрабатывать расплав чернового алюминия кристаллогидратом хлорида алюминия — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.26. Задача сводится к подбору соединения титана, которое при обычных условиях находилось бы в жидком состоянии. Перегонять можно и расплавы веществ, находящихся при обычных условиях в твердом состоянии, но это требует значительных затрат энергии и специальной аппаратуры.

Анализ справочной литературы показывает, что тетрахлорид титана подходит для решения поставленной задачи. Он плавится при температуре — 24°C , кипит при температуре 137°C . Правда, следует помнить, что это соединение очень легко гидролизует, оно немедленно выделяет хлороводород даже при контакте с влажным воздухом. Поэтому аппаратура для ректификации тетрахлорида титана должна быть герметичной и коррозионно-устойчивой.

Помимо этого решения разработанного в изобретении [45], можно предложить еще использовать титаноорганические соединения, среди которых немало жидкостей при обычных условиях. Однако такой путь имеет недостаток — эти соединения необходимо специально синтезировать, тогда как TiCl_4 производится в больших количествах промышленностью.

1.27. Идея способа ясна: надо в расплавленную смесь хлорида алюминия и хлорида железа (III) добавить металлический алюминий:



Изобретатели [46] предлагают перегонять загрязненный хлорид алюминия над алюминиевыми стружками под вакуумом. В остатке оказывается непрореагировавший алюминий и выделившееся железо.



(1.24)

В изобретении [47] предлагается получать металлический алюминий путем электролиза небольшой доли расплава очищаемого хлорида алюминия.

2. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-АНАЛИТИКИ

2.1. Задача сводится к получению окрашенных соединений свинца. Можно перевести тетраэтилсвинец в черный сульфид свинца PbS или золотисто-желтый иодид свинца PbI_2 . Для выполнения анализа необходимо пропустить анализируемый воздух через нагретую трубку с реагентом, в которой тетраэтилсвинец разложится и прореагирует с серой или галогеном (сравни с 8.10). Изобретатели [48] предлагают в качестве реагента использовать водносолянокислый раствор хлорида иода ICl .

2.2. Для качественного анализа чаще всего используют цветные реакции — образование окрашенных соединений под действием тех или иных реагентов. В данном случае изобретатели [49] предлагают воспользоваться тем, что соединения марганца (VII) интенсивно окрашены.

Если пробу исследуемого образца, содержащего марганец в любой степени окисления (от 0 до +6), сплавить с избытком окислителя, например, хлоратом калия, то марганец окислится до семивалентного состояния. По образованию фиолетовой окраски (MnO_4^-) после растворения сплава в воде можно судить о наличии марганца в образце стали.

2.3. Изобретатели [50] нашли остроумное решение. Они предлагают вместо сорбента для определения воды использовать химический реагент, который при взаимодействии с водой даст газ. Объем выделившегося газа можно измерить с большой точностью. Важно и то, что нетрудно подобрать такой реагент, который будет взаимодействовать с водой, оставаясь инертным по отношению ко всем другим компонентам газовой смеси. В качестве такого реагента во многих случаях подходит, например, гидрид кальция: $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$. Ясно, что так нельзя определять влажность водорода (см. также 2.4).

2.4. Группа изобретателей [51] предложила использовать гидрид кальция для количественного определения влажности нефтепродуктов. Идея метода точно та же, что и в задаче 2.3.

2.5. В изобретении [52] найдено оригинальное решение поставленной задачи. В нем предложено растворять в водно-ацетонной смеси (ацетонной вытяжке) нитрат аммония. Известно, что растворение этой соли в воде сопровождается довольно сильным поглощением теплоты. Следовательно, по понижению температуры можно судить о содержании воды в ацетоне, а значит, и в образце почвы. Итак, для определения влажности почвы действительно можно обойтись единственным измерительным прибором — термометром.

2.6. Для увеличения чувствительности анализа можно использовать известный прием: проведение иод-крахмальной реакции. Даже следы иода дают с крахмалом ярко-синее окрашивание, характерное для молекулярного комплекса иода с крахмалом. Аналогичный прием — образование окрашенного продукта с парами иода, восстановленного оксидом углерода (II) — предложили авторы [53]. Отметим, что пятью годами раньше обсуждаемая в условии задачи аналитическая реакция на CO была использована в решении важной практической задачи: определение оксида углерода (II) в рудничном газе [54].

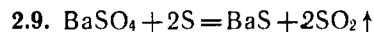
2.7. Изобретатели [55] и [56] предложили заранее пропитывать полоски фильтровальной бумаги точно отмеренным количеством растворов тех или иных химических реагентов, например, того же нитрата серебра. Тогда в полевых условиях останется только поместить полученную индикаторную бумажку в исследуемый раствор.

Предложенное решение имеет, конечно, и ограничения. Его можно использовать только для растворов твердых веществ.

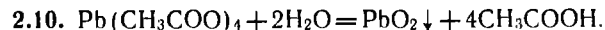
2.8. Задача сводится к проблеме перевода нитратного азота в аммонийный. Как известно, цинк реагирует с сильно разбавленной азотной кислотой с образованием нитрата аммония:



Изобретатель В. Н. Кудеяров [57] подобрал условия количественного протекания этой реакции. Он рекомендует проводить восстановление в сильноокислой среде смесью цинковой пыли и железных опилок. В этих условиях весь нитратный азот превращается в азотную кислоту, которая восстанавливается в нитрат аммония по приведенному выше уравнению реакции.



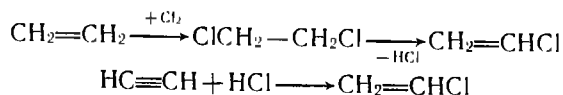
Идея определения нерастворимых сульфатов состоит в переводе их в растворимые химические соединения, которые легко можно анализировать. Изобретатели [58], например, предложили восстанавливать твердые образцы нерастворимых сульфатов избытком серы при повышенной температуре в инертной среде.



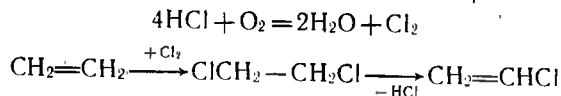
Эту интересную реакцию изобретатель Я. И. Чулков использовал в разработке способа определения небольших количеств воды [59], а также гидроксильных групп [60] в кремнийорганических соединениях.

3. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-ОРГАНИКИ

3.1. Существует несколько путей решения этой проблемы. Во-первых, можно скомбинировать два производства: хлорирование этилена и гидрохлорирование ацетилена так, чтобы получающийся хлороводород целиком шел на реакцию с ацетиленом. Логично подавать смесь этилена с ацетиленом в соотношениях, необходимых для такого сбалансированного производства винилхлорида:



Другой путь решения проблемы использования хлороводорода, выделяющегося в процессах хлорирования и пиролиза, состоит в окислении его в хлор. Это можно сделать либо электрохимически, либо с помощью так называемого процесса Дикона:



3.2. Ретросинтетическая схема для этилового эфира глицина:

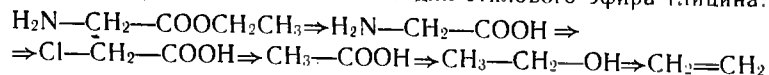
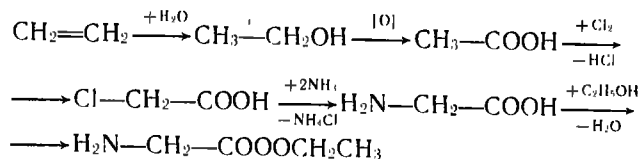
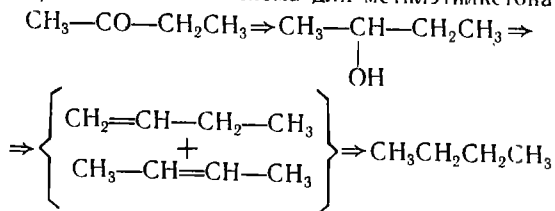


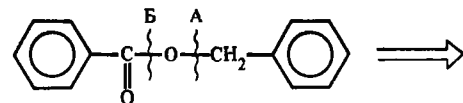
Схема химического синтеза этилового эфира глицина:



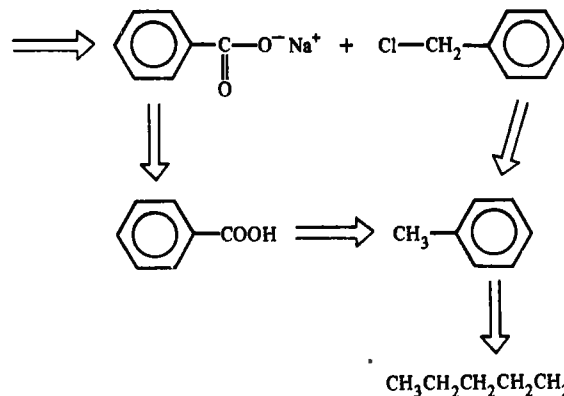
3.3. Ретросинтетическая схема для метилэтилкетона:



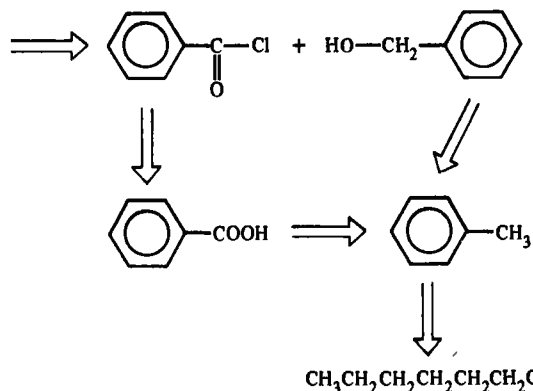
3.4. Рассмотрим молекулу бензилбензоата: мысленно ее можно «разбить» на более простые части двояко:



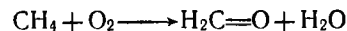
Если «разбить» по А, то получим остатки из бензойной кислоты и толуола:



А если «разбить» по Б, то приходим к остаткам из бензойной кислоты (см. 3.16) и бензинового спирта:



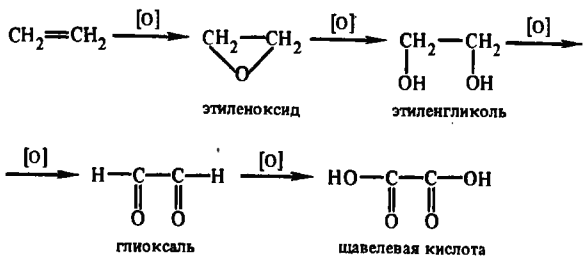
3.5. Вот суммарное уравнение реакции окисления метана:



Кроме величины реактора и его геометрической формы не менее важным фактором является химическая природа материала, из которого сделан реактор.

Академик Н. Н. Семенов с сотрудниками [9] предложили покрывать внутренние стенки реактора тетраборатом калия (аналог бур, см. 1.23), что привело к значительному увеличению выхода формальдегида. Кроме того, как и в любой химической реакции, можно применить катализатор. Известно, что эта реакция ускоряется в присутствии оксидов азота.

3.6. Как вам известно, смесь азотной и серной кислот является сильным окислителем, а непредельные углеводороды склонны к реакциям окисления. Поэтому следует ожидать, что окисление этилена этой смесью будет идти практически до конца. Действительно, если использовать горячую смесь серной и азотной кислот, значительная часть этилена окислится до CO_2 и H_2O . Однако в более мягких условиях образуется, главным образом, щавелевая кислота [61]. Очевидно, эта реакция протекает по стадиям, в которых каждый последующий продукт более окислен (в данном случае имеет больше связей углерод-кислород), чем предыдущий:



Первые два продукта окисления — этиленоксид и этиленгликоль производит в больших количествах промышленность основного органического синтеза и синтеза полимеров.

3.7. Проблема разработки непрерывных процессов в органическом синтезе очень актуальна. Технология производства химических соединений сильно упрощается в тех случаях, когда инженерам удается спроектировать производство так, чтобы процесс превратился из периодического в непрерывный. Изобретатель Б. Н. Филиппов [62] предложил получать сложные эфиры одноосновных карбоновых кислот, пропуская (барботируя) смесь паров кислоты и спирта через слой жидкого катализатора — неорганической кислоты, например, серной (рис. 4). Ему удалось подобрать условия, которые позволяют получать сложный эфир с высоким выходом.

3.8. Посмотрим, чем отличаются по строению молекулы сырья от молекул целевого продукта: $\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH}_2$ ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) и $\text{CH}_3\text{—CO—SO—CH}_3$ ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$). Формально они различаются только на один атом кислорода. Отсюда следует, что продукт более окислен (см. 3.6), чем сырье. Значит, исходный кетон необходимо окислить. Изобретатель И. Г. Тищенко [63] пред-

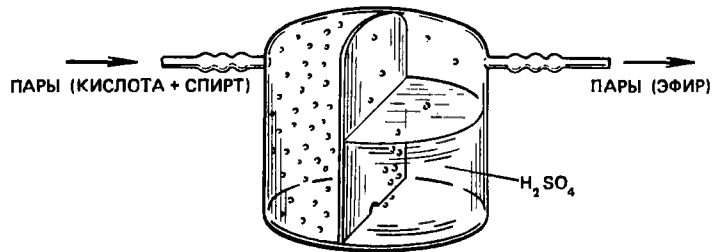
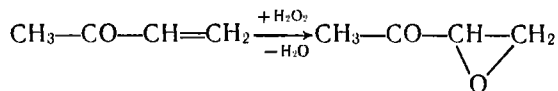
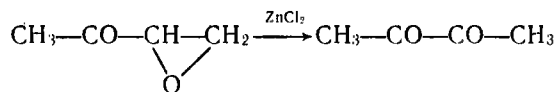


Рис. 4 (3.7)

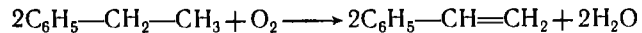
ложил окислить метилвинилкетон пероксидом водорода. На первой стадии получается продукт присоединения одного атома кислорода:



Это соединение в присутствии катализатора — хлорида цинка — превращается (изомеризуется) в целевой диацетил:



3.9. Для смещения равновесия в сторону образования стирола необходимо связывать продукты реакции. Стирол связывать нецелесообразно, поскольку он понадобится как сырье, например, для полимеризации. А нельзя ли связать водород? Для решения этой задачи была предложена остроумная идея — превратить водород в воду. Если дегидрировать этилбензол (или другие углеводороды) в присутствии небольших количеств кислорода или воздуха, выделяющийся водород окисляется. Реакция окисления водорода сильно экзотермична — ведь запас энергии, содержащийся в газообразном водороде, намного больше, чем в воде. Оказывается, что этой энергии достаточно, чтобы скомпенсировать энергетические затраты, необходимые для осуществления дегидрирования, и такое «окислительное дегидрирование» уже можно проводить при относительно невысоких температурах:

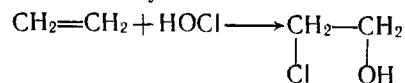


Изобретатели [64] выбрали условия проведения реакции окислительного дегидрирования этилбензола и, что очень важно, активный катализатор.

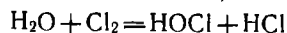
Полезно знать, что окислительное дегидрирование — процесс довольно-таки сложный и опасный. Представим себе, что опера-

тор или аппаратчик случайно увеличили в исходной смеси количество воздуха или кислорода. Тогда образуется гремучая смесь и реактор может взорваться. Поэтому производственники очень точно регулируют концентрации окислителя в реакционной смеси и, если она вдруг хотя бы немного превысит допустимую норму, специальные устройства останавливают процесс.

3.10. Этиленхлоргидрин очень доступный химический полу-продукт. Его легко получают в результате присоединения хлорноватистой кислоты к этилену:

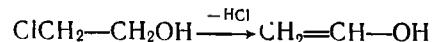


А откуда взять хлорноватистую кислоту? Она получается при растворении в воде газообразного хлора:

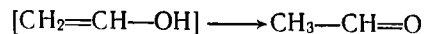


Поэтому для получения этиленхлоргидрина используют этилен и хлорную воду.

Чтобы теперь превратить этиленхлоргидрин в уксусный альдегид, надо отщепить хлороводород от исходного сырья:



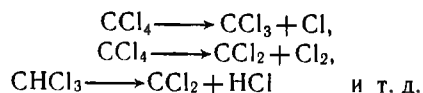
Это виниловый спирт. Как известно, молекулы, содержащие гидроксильную группу при атоме углерода, связанном с другим углеродом двойной связью, неустойчивы. Виниловый спирт в свободном виде неустойчив и сам перегруппировывается в ацетальдегид:



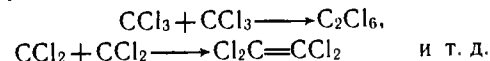
Изобретатели [65] нашли, оптимальные условия проведения этого синтеза.

Таким образом, налицо довольно типичная в органическом синтезе ситуация, когда один и тот же продукт можно получить несколькими способами. Какой из них выбрать для промышленного осуществления? Ответ на этот вопрос диктуют конкретные условия. Надо сопоставить энергетические затраты, наличие и дефицитность того или иного сырья, стоимость аппаратуры, экологические аспекты каждого из альтернативных способов и т. д.

3.11. Наличие хлора в молекулах пиролизуемого сырья не вносит существенных изменений в химизм процесса. Как и в случае углеводородов, хлорпроизводные при пиролизе образуют неустойчивые частицы:

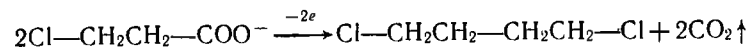


Далее образовавшиеся частицы могут реагировать друг с другом (рекомбинировать), например:

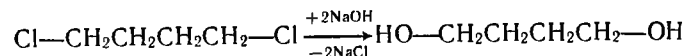


Изобретатели [66] разработали конкретные условия, при которых удастся вместо довольно широкого набора различных продуктов пиролиза хлорпроизводных метана получить с хорошим выходом тетрахлорэтилен. Это вещество широко применяется как хороший и негорючий растворитель. В частности, его используют на предприятиях химической чистки одежды.

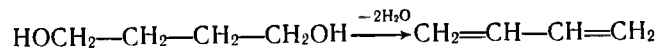
3.12. Уравнение реакции Кольбе для натриевой соли хлорпропионовой кислоты:



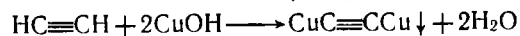
Полученный продукт представляет собой дихлоралкан с четным числом атомов углерода, в котором атомы хлора расположены на концах углеводородной цепи. Гидролиз таких дихлоралканов приводит к получению двухатомных спиртов, в данном случае, бутандиола-1,4:



Авторы [69] предлагают такой двухстадийный способ синтеза диолов. Легко протекающая дегидратация бутандиола дает, например, ценный мономер — бутадиен-1,3 (см. также 8.6):



3.13. Ацетиленовые углеводороды большинством химических свойств похожи на этиленовые. Однако имеется специфическая реакция, характерная для алкинов, в которую не вступают алкены. Это взаимодействие с соединениями серебра (I) и меди (I) с образованием ацетиленидов, например:

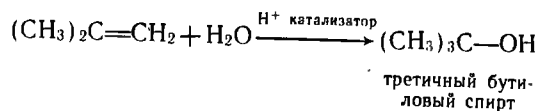


Этой реакцией и надо воспользоваться. Понятно, что в промышленности вряд ли целесообразно применять соли серебра. Поэтому в качестве реагента изобретатели [68] предлагают использовать соли меди. Чтобы процесс был непрерывным, они пропускают смесь исходных паров над оксидом алюминия, пропитанным солями одновалентной меди (см. также 8.6). Если затем ацетиленид меди подвергнуть гидролизу, можно выделить ацетилен и использовать его вновь.

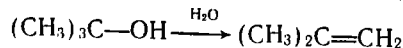
3.14. К сожалению, обычный способ очистки растворителей — перегонка — не всегда эффективен. Если температура кипения основного вещества и примесей близки, отделить примесь не

удается. Поэтому изобретатель Г. Д. Любарский [69] предложил кипящий растворитель обработать металлическим никелем. Металл реагирует с серосодержащими соединениями, тогда как растворитель остается свободным. Для того, чтобы увеличить эффективность очистки, предлагается использовать промышленный никелевый или никелево-хромовый катализатор. Достоинством такого решения является более полная очистка от сернистых соединений: ведь катализаторы имеют развитую поверхность и их поглощающая способность поэтому много выше, чем монолита металла.

3.15. В предложенной смеси только изобутилен непредельный углеводород. Он обладает большей реакционной способностью по сравнению с другими компонентами смеси и, в отличие от них может вступать в реакции присоединения. Так, например, можно провести его гидратацию [71, 70]:

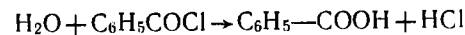
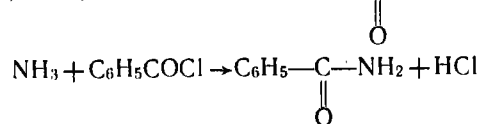
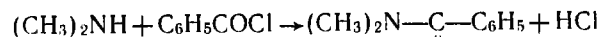
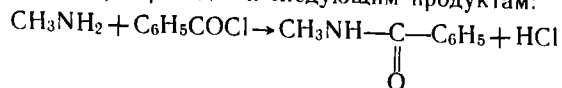


Полученный спирт (2-метилпропан-2-ол или трет.-бутанол) представляет собой жидкость, которая легко отделяется от остальных парообразных углеводородов смеси. Дегидратация этого спирта позволяет вновь получить олефины (сравни с 6.20):



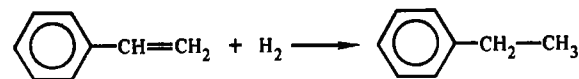
3.16. Нетрудно заметить, что среди всех компонентов смеси только третичный амин не имеет в своем составе связей >N-H .

Поэтому задача сводится к выбору реагента, который мог бы взаимодействовать с метиламином, диметиламином и аммиаком, давая резко отличающиеся от триметиламина по физическим свойствам соединения. Лучше всего, если эти вещества будут твердыми. Тогда проблема очистки триметиламина сведется, например, к перегонке его из реакционной смеси. Изобретатели [72] предложили способ очистки третичных аминов от примесей первичных и вторичных аминов, а также от аммиака и воды путем обработки такой смеси хлорангидридами карбоновых кислот. Это реакционноспособные производные карбоновых кислот, которые получают замещением гидроксильной группы в молекуле кислоты на хлор. Хлорангидриды активно замещают подвижный водород на остаток карбоновой кислоты. Обработка смеси аминов хлорангидридом бензойной кислоты (бензоилхлоридом), например, приведет к следующим продуктам:



Последняя реакция представляет собой, с одной стороны, замещение водорода в молекуле воды на остаток бензойной кислоты (и поэтому может быть использована также и для удаления примесей спиртов, см. также 3.4,Б). С другой стороны, эту реакцию следует рассматривать как гидролиз бензоилхлорида. Все полученные производные бензойной кислоты, а также сама кислота, представляют собой твердые (высококипящие) вещества и поэтому третичный амин легко можно выделить из смеси.

3.17. Авторы изобретения [73] предлагают превратить стирол в этилбензол — углеводород, сопоставимый по стабильности с самой олифой. Сделать это можно путем гидрирования стирола в присутствии катализатора при температуре 140—170 °С:



Условия реакции, по-видимому, тщательно подобраны так, чтобы гидрировалась двойная связь именно стирола, а не сополимера (олифы). Стирол плох своей высокой реакционной способностью, которую определяет двойная связь по соседству с ароматическим кольцом. Благодаря своей активности он взаимодействует с кислородом воздуха. Образующиеся продукты окисления ухудшают качество олифы и покрытий на ее основе.

4. ИЗОБРЕТАЮТ ХИМИКИ-ТЕХНОЛОГИ

4.1. Теплота плохо проникает в глубинные слои порошка из-за низкой теплопроводности газа, находящегося между частицами. Поэтому подвод теплоты к частицам порошка — самая медленная стадия процесса обжига. В связи с этим в промышленности используют вращающиеся трубчатые печи. Для интенсификации теплопередачи, а заодно и перемешивания порошка, применяют отрезки стальных цепей, прикрепленные одним концом к внутренней стенке печи. Длина цепей несколько превышает диаметр печи. При этом, по мере вращения печи, свободные концы цепей дополнительно нагревают и перемешивают порошок (рис. 5).

4.2. Для того, чтобы уменьшить бой керамических колец, поглощающую башню необходимо предварительно заполнить

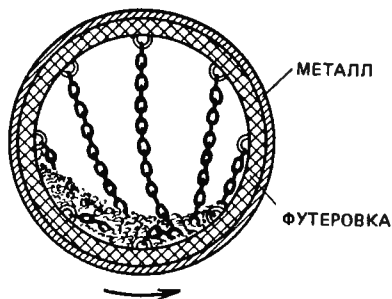


Рис. 5 (4.1)

жидкостью. Тогда скорость падения колец резко уменьшится вследствие возрастания вязкости среды. Кроме того, (выталкивающая) сила Архимеда, действующая на каждое кольцо, вычитается из силы тяжести, что также приводит к ослаблению удара.

4.3. Решение этой задачи состоит в применении движущегося магнитного поля [74]. Для этого необходимо, чтобы катализатор обладал магнитными свойствами. Последние нетрудно сообщить, если внутри гранул катализатора поместить магнитную частицу, например, кусочек железа или оксида железа. Отметим, что многие катализаторы содержат ферромагнитные компоненты и поэтому обладают способностью втягиваться в магнитное поле (см. также 4.19 и 8.11).

4.4. Простейшее решение очевидно — необходимо засыпать фильтрующий материал в коробку с решетчатым дном. Разумеется, размер отверстий должен быть меньше диаметра гранул. Тогда можно будет при замене фильтра извлекать коробку целиком.

Можно использовать и то обстоятельство, что гранулы изготовлены из синтетического полимера. Если засыпать фильтр и несильно нагреть его, полимерные гранулы перейдут в вязко текучее состояние и склеятся друг с другом. Полученный фильтр будет представлять собой единое целое. При изготовлении такого фильтрующего блока очень важно не переусердствовать: слишком продолжительное или чересчур сильное нагревание может привести к закупорке пор между гранулами полимера и он утратит фильтрующую способность [75].

4.5. Для получения полированного стекла без применения специальной обработки его поверхности используют оригинальный способ: жидкую стеклянную массу выливают на поверхность расплавленного металла (ясно, что металл должен быть химически инертным и иметь температуру кипения существенно превышающую температуру жидкой стекломассы). Стекломасса разливается тонким слоем на зеркальной поверхности расплав-



(4.5)

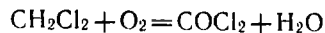
ленного металла, например, олова, и поверхность стекла, прилегающая к расплавленному металлу, становится зеркальной. В этой технологии очень важно обеспечить регулирование температуры ванны в зависимости от вязкости стекломассы [76].

4.6. Таких требований довольно много. Огнегасящий состав должен быть негорючим, химически инертным, давать много тяжелых паров, обладать большой теплотой испарения. Вместе с тем он должен быть нетоксичным, дешевым и недефицитным. При этом, в результате длительного хранения — ведь пожары случаются не каждый день — он не должен менять своих свойств. Немецкий изобретатель Х. Штегбек [77] предлагает для тушения воспламеняющихся жидких топлив и масел, а также пожаров электрических устройств двухкомпонентную огнегасительную смесь: углекислота — дифтордихлорметан.

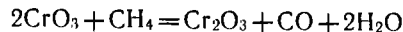
4.7. Для того, чтобы поглотить ароматические углеводороды из коксового газа, его следует пропустить через жидкость, в которой эти углеводороды растворяются, а остальные компоненты коксового газа — нет. Эта жидкость должна к тому же быть не слишком вязкой и обладать высокой температурой кипения. Иначе коксовый газ будет обогащаться парами поглотителя. Изобретатели [78] предлагают для поглощения из коксового газа паров бензола и его гомологов использовать тяжелые масла, получающиеся при перегонке нефтяных фракций.

4.8. Изобретатели [79] предлагают сжигать в таком газе метан. Тогда параллельно с горением метана в кислороде будет происходить образование хлороводорода. Однако следует учи-

тивать, что частично можно наблюдать и образование хлоруглеводородов за счет хлорирования метана. Хлорметаны при сильном нагревании в присутствии кислорода могут давать весьма ядовитый газ фосген, например:



4.9. Самым дешевым из таких восстановителей является природный газ. При сильном нагревании соединений хрома (VI) в токе метана происходит восстановление их до производных хрома (III), например:



Такой путь обезвреживания шламов хроматного производства предложен в изобретении [80] (см. также 11.11).

4.10. Изобретатели [81] рекомендуют пропускать через жидкую стекломассу струи расплавленного металла, который был бы химически инертен по отношению к стекломассе. Плотность жидкого металла должна быть выше плотности стекломассы. Тогда расплавленный металл соберется на дне стекловаренной ванны и его можно будет использовать вновь. Таким металлом может быть, например, олово.

4.11. Ответ на эту задачу очень прост: в изобретении [82] предложено устройство (рис. 6), которое позволяет периодически выталкивать уплотненный слой осадка заданной толщины.

4.12. Химический гидролиз (нагревание с раствором щелочи или кислоты) для решения этой задачи неприемлем, так как приведет к получению сложной смеси продуктов расщепления и распада. Но можно воспользоваться биохимическим (ферментативным) гидролизом, который идет в более мягких условиях, чем химический. Под действием расщепляющих жиры фермен-

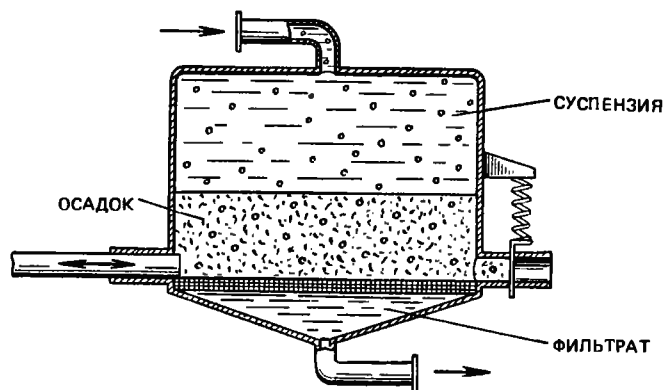


Рис. 6 (4.11)

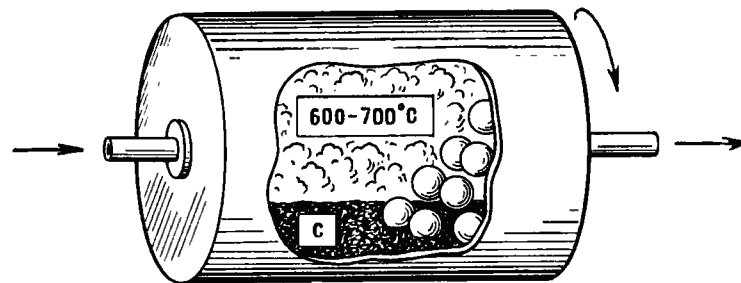
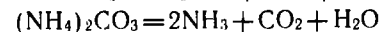
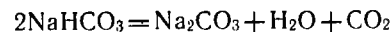


Рис. 7 (4.14)

тов, в частности липазы, расщепляются только сложные эфиры растительного масла. Полученные свободные жирные кислоты переводят действием раствора щелочей или карбонатов щелочных металлов в соли и удаляют их из исходной смеси [83].

4.13. В качестве веществ-газообразователей используют: гидрокарбонаты натрия [84] и аммония, карбонат аммония. При нагревании или под действием кислотных отвердителей полимеров эти вещества обильно выделяют газы:

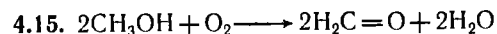


Можно использовать и летучие органические растворители, например, пентан, которые при нагревании переходят в газообразное состояние и вспучивают полимер.

4.14. С одной стороны, сажа — вредный продукт, отравляющий катализатор, поэтому ее надо уничтожать, с другой, сажа — ценное химическое сырье, и надо стремиться к тому, чтобы она была полезным продуктом реакции. Значит, сажу необходимо каким-то образом «стряхивать» с поверхности катализатора. Исключительно изящное решение этой задачи предложено в [85]. Необходимо сделать металлический катализатор в виде шаров, а сам процесс проводить в шаровой мельнице, которая нагревается (рис. 7). При такой схеме шары постоянно сталкиваются друг с другом и сажа падает на дно мельницы. Поверхность шаров постоянно очищается.

Для реализации этой схемы, разумеется, не нужны шары из никеля или кобальта. Вполне достаточно электролитически покрыть стальные шары тонким слоем требуемого металла.

«КИПЯЩИЙ» СЛОЙ



Медь выполняет роль катализатора этого процесса [86]. Она окисляется кислородом воздуха до оксида меди (II), на котором

адсорбируется метанол. При этом происходит его окисление до формальдегида, а оксид меди (II) превращается в оксид меди (I). В токе воздуха при температуре реакции этот оксид вновь превращается в оксид меди (II). Таким образом, медный катализатор, по существу, является переносчиком кислорода.

4.16. Изобретатели [87, 88] предлагают первоначально создать «кипящий» слой из частиц предварительно обезвоженного сульфата цинка. В этот слой они предлагают впрыскивать раствор сульфата цинка. В токе горячего воздуха происходит интенсивное испарение воды и соль кристаллизуется на псевдооживленных частицах.

Таким же способом можно гранулировать аммонийную селитру из ее насыщенного раствора [89].

4.17. «Кипящий» слой должен состоять из частиц наполнителя, на которых происходит осаждение антибиотика. Раствор лекарственного препарата необходимо впрыскивать непосредственно в псевдооживленный слой. Возможно и смешение порошкообразных антибиотика и наполнителя, если процесс вести в «кипящем» слое, создаваемом подогретым влажным воздухом [90].

4.18. Для решения этой задачи необходимо использовать «кипящий» слой, состоящий из частиц инертного материала. Если этот слой орошать холодной водой, газ будет одновременно и охлаждаться, и очищаться от пыли [91, 92].

4.19. Для интенсификации процессов, происходящих в «кипящем» слое изобретатели [93] предложили засыпать в него проволочные спиральки (рис. 8). Понятно, что под действием потока газа гребенки спиралек будут создавать добавочное перемешивание твердых частиц «кипящего» слоя.

Оригинальное решение той же задачи предложено изобретателем Д. Д. Логвиненко [94]. Был сконструирован реактор, вокруг которого вращается постоянный магнит (рис. 9). Если псевдооживленные частицы обладают ферромагнетизмом — а это выполни-

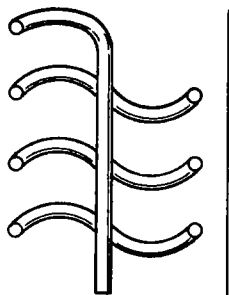


Рис. 8 (4.19)

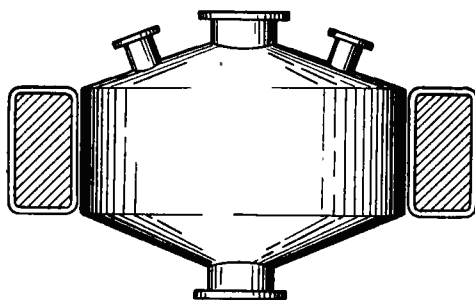


Рис. 9 (4.19)

мое условие — то интенсивность перемешивания заметно увеличится (см. также 4.3 и 8.11).

Внимательный читатель должен заметить, что для реализации этого проекта необходимо, чтобы корпус реактора был изготовлен из немагнитного материала, так как в противном случае внешнее магнитное поле поглотится корпусом реактора.

4.20. В качестве поглотителей сернистого газа подойдут твердые тела, имеющие щелочную природу (см. главу 6, раздел «Очистка воздуха и других газов»). Изобретатели [95] предлагают использовать для этой цели пористые природные материалы (например, торф), пропитанные щелочными добавками.

5. ИЗОБРЕТАТЕЛИ — СЕЛЬСКОМУ ХОЗЯЙСТВУ

5.1. Одним из наиболее дешевых источников сырья являются отходы производства. В данном случае необходимо использовать промышленные отходы производства цветных металлов. Авторы [96] предлагают применить для получения комплексных удобрений сточные воды гидрометаллургического (см. 1.24) производства молибдена. Эти стоки содержат небольшую концентрацию молибдат-иона, перерабатывать такие сточные воды с целью получения металла экономически невыгодно. Таким образом, если направить отходы производства цветных металлов на заводы минеральных удобрений, то решаются сразу две задачи — получаются комплексные удобрения и процесс производства цветных металлов становится практически безотходным. Интересно, что технология производства молибдена включает нейтрализацию азотно- и серноокислых растворов аммиаком. Поэтому, помимо молибдена, комплексные удобрения обогащаются еще и азотом.

5.2. Связующими материалами могут быть растворимые соли или полимеры. Требования к связующему материалу довольно разнообразны: он должен быть дешевым, недефицитным, нетоксичным. Если связующий материал будет способствовать обогащению почвы, то это положительно скажется на повышении ее плодородия.

Авторы [97] предлагают применять в качестве связующего материала силикат кальция или его смесь с карбонатом, т. е. мелом, а также нитрат кальция [98]. По данным изобретателей [99] гранулировать минеральные удобрения можно с помощью добавки полиэтилена, сополимера этилена с винилацетатом или пропиленом. Не следует думать, что для получения хорошего эффекта достаточно ввести лишь небольшую добавку. Авторы [99] после длительных исследований установили, что оптимальный состав сложного гранулированного удобрения включает следующие компоненты:

минеральное удобрение (хлорид калия, фосфат аммония, аммиачная селитра, нитроаммофоска или их смесь)	от 32 до 87%
наполнитель (мел, птичий помет, торф)	от 1 до 20%
полимер (полиэтилен и др.)	от 12 до 45%
микроэлементы в виде солей меди, цинка, марганца или кобальта	от 0,01 до 3%

«Конструируя» удобрение, необходимо иметь в виду, что ни один из его компонентов не должен засорять почву. В данном случае такая опасность имеется. Полиэтилен разлагается почвенными микроорганизмами медленно, поэтому применение его в относительно больших количествах вряд ли целесообразно.

Чтобы гранулы удобрений не слеживались, необходимо максимально предотвратить контакты между гранулами, уменьшить проникновение атмосферной влаги внутрь гранул. Следовательно, задача сводится к тому, чтобы получить водоустойчивые гранулы, т. е. найти водоотталкивающее вещество, пригодное для покрытия гранул. Это вещество, как и в предыдущем случае, должно быть дешевым, недефицитным, нетоксичным. Найдено, что в качестве водоотталкивающих добавок — гидрофобизаторов подходят как органические, так и неорганические вещества и их композиции. Для обработки частиц аммиачной селитры, например, предложено использовать смесь карбоновых кислот с парафиновыми углеводородами и гидроксидами металлов [100]. Спрашивается, зачем в композицию вводить карбоновую кислоту или гидроксид, ведь гидрофобность обеспечивается парафином? Роль карбоксильной группы кислоты состоит в том, что она обеспечивает «заякоривание» гидрофобной добавки на поверхности гранулы минеральной (гидрофильной) соли. Гидроксиды позволяют регулировать кислотность среды.

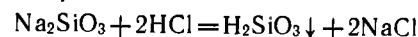
Для гидрофобизации минеральных удобрений можно применять также алкиламины и битум [101]. Гранулы удобрений можно припудривать нерастворимыми веществами природного происхождения с высокоразвитой поверхностью, такими, как туф, перлит, сажа [102].

5.3. Чтобы сделать удобрения медленнодействующими, можно предложить два варианта: 1. Ввести в удобрения при грануляции наполнитель и (или) связующий материал, которые замедляют процесс растворения (см. 5.4). Примеры таких добавок приведены выше (см. 5.2). 2. Покрывать гранулы малорастворимым или даже нерастворимым в воде веществом. Помимо уже рассмотренных предложений [100—102] можно использовать покрытие гранул очень малорастворимыми фосфатами кальция или магния. Такое решение предложено в изобретении [103], где авторы рекомендуют обрабатывать гранулы карбамида фосфатами щелочноземельных металлов.

Оригинальное решение предложили авторы [104]. Они изобрели способ получения медленнодействующих гранулированных удобрений путем введения в них от 2 до 7% порошка серы (серного цвета). Полученные гранулы нагревают до температуры плавления серы, а затем охлаждают. После охлаждения гранулы оказываются покрытыми серной корочкой, которая замедляет растворение минеральной основы удобрения. Существенно, что сера полезна растениям, так как входит в состав некоторых аминокислот. Кроме того, она обладает антипаразитарным действием. Необходимо помнить, однако, что применение серы будет неэффективным в случае удобрений, содержащих тяжелые металлы (а таковыми, кроме мода и бора, являются большинство микроэлементов), которые, в результате взаимодействия с серой, образуют нерастворимые сульфиды.

5.4. Изобретатели [105] предложили готовить суспензию гербицида в жидком гидрогеле кремниевой кислоты. После сушки происходит уменьшение объема, и таким образом проникает гербицид во внутрь носителя. В результате измельчения получают гранулы кремнезема, содержащие заданное небольшое количество гербицида. В результате полученные гранулы можно вносить в почву обычными сеялками, и даже сильный ливень не сможет смыть гербицид. При высыхании носителя гербицид постепенно под действием почвенной влаги будет вымываться из гранул. Существенно, что такой способ позволяет экономно вносить в почву малые количества любых необходимых веществ.

5.5. В изобретении [106] предложено вводить в силосуемую массу соляную кислоту в смеси с жидким стеклом Na_2SiO_3 и делать из него покрытия



При этом пары кислоты равномерно распределяются по объему силоса, а гель кремниевой кислоты надежно изолирует силос от воздуха. Гель кремниевой кислоты безвреден для животных.

6. ИЗОБРЕТАТЕЛИ ОХРАНЯЮТ ПРИРОДУ

ОЧИСТКА ВОДЫ

6.1. Изобретатель А. А. Шахназаров [107] предложил простой путь решения этой задачи. Он рекомендует использовать для сбора устройство, давно известное в других областях техники — ленточный транспортер. Его следует установить на борту судна-нефтесборщика так, что один его конец опущен в воду, а другой смонтирован у приемника нефти. На ленте транспортера закреплен впитывающий нефть материал, например, пенька. Около приемной цистерны лента обжимается двумя вальками, топливо стекает в цистерну, а пенька вновь готова к сбору нефти (рис. 10).

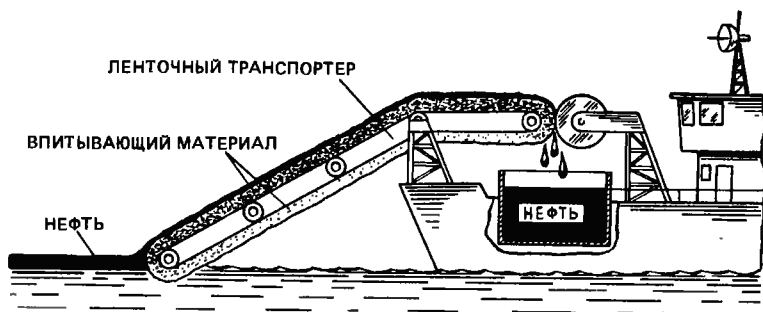


Рис. 10 (6.1)

6.2. Предложен оригинальный способ сжигания тонких пленок нефти. Под загрязненную поверхность подводят форсунку, из которой под давлением вырывается горючий газ — метан, пропанбутановая смесь или просто природный газ. Газовый факел поджигают и в пламени газа сгорают и нефтепродукты из пленки. Как видите, ликвидация нефтяных загрязнений — дело дорогое и хлопотное.

6.3. При подборе окислителей мы вынуждены ограничиться только теми соединениями, которые сами по себе нетоксичны, либо быстро распадаются на нетоксичные продукты. Вещества, получающиеся в результате реакции этих окислителей с органическими загрязнениями, также не должны быть ядовитыми.

Для повышения качества воды, как известно, ее хлорируют. Однако этот прием нельзя использовать для воды, содержащей заметное количество органических веществ. Дело в том, что большинство органических соединений реагируют с хлором, образуя хлорпроизводные. А эти вещества, во-первых, ядовиты, во-вторых, очень плохо поддаются биохимическому окислению.

Гораздо более целесообразно использовать озон. Он интенсивно разрушает органику, а сам при этом превращается в кислород. Конечно, применяют не чистый озон, а воздух, в котором массовая доля озона выражается в долях процента. Такого его количества оказывается достаточно для улучшения качества воды. Изобретатели [108], например, предлагают для очистки воды от органических загрязнений применять озono-воздушную смесь, в которой массовая доля озона около 0,01%. Если такую смесь пропускать через загрязненную воду с большой скоростью, обеспечивая интенсивное перемешивание, органические вещества полностью окисляются.

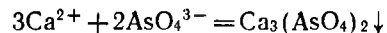
Другим «безотходным» окислителем является пероксид водорода. Установлено, например, что добавка небольшого количества его в пруды разрушает накапливающиеся в прудовой воде орга-

нические примеси и мальки рыб чувствуют себя в такой воде несравненно лучше, чем в обычной.

6.4. Микроорганизмы необходимо «разбавить» кусочками инертного материала. Оригинальное решение предложено в изобретении [109]: необходимо формовать силикагель с дрожжевыми микроорганизмами. А чтобы гранулы силикагеля не утонули, к ним добавляется несмачивающееся водой (гидрофобное) вещество, например, графит. Такую композицию можно напылять на нефтяное пятно, например, с вертолета.

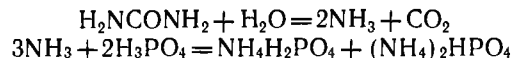
Аналогичная идея — напыление сорбента (см. главу 8) на нефтяное пятно — с последующим сбором нефти предложена другими авторами [10]. Сорбент на основе поливинилхлорида напыляют в количестве, составляющем несколько процентов от массы нефти.

6.5. Используя аналогию в свойствах мышьяка и фосфора, можно утверждать, что многие соли кислородсодержащих кислот мышьяка нерастворимы в воде. Действительно, для осаждения арсенидов и арсенатов используют гидроксид кальция, например:



Для повышения степени очистки сточных вод от мышьяка с использованием этой реакции изобретатели [110] предлагают смешивать известь с золой.

6.6. Авторы изобретения [111] предложили эффективный способ очистки сточных вод производства мочевины. Они ускоряют гидролиз карбамида добавлением фосфорной кислоты, которая тут же образует с получающимися в результате гидролиза аммиаком аммонийные соли:



А это ни что иное, как аммофос — ценное минеральное удобрение. Его, правда, необходимо выделить из водного раствора, но это уже другая проблема.

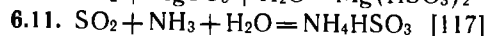
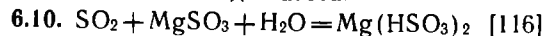
6.7. Таким способом может быть, например, электролиз [112, 113]. Действительно, при электролизе солей карбоновых кислот на аноде происходит образование углекислого газа и предельного углеводорода (см. 3.12). В случае легколетучих углеводородов очистка произойдет довольно быстро, если же образуются малолетучие углеводороды, то их следует рассматривать как нефтепродукты (см. 6.1.—6.4).

6.8. Простейший путь электризации тел — трение. Для жидкости это — пропускание ее по трубке непроводящего электрический ток материала. Авторы изобретения [114] предлагают пропускать загрязненную коллоидными частицами воду через полиэтиленовую трубку и лишь после этого подавать ее в отстойник.

6.9. Требуемый материал должен содержать минимум примесей, так как они могут реагировать с компонентами газовой смеси и загрязнять ее. Из широко применяемых в технике углеродсодержащих материалов наиболее чистый — кокс. Он содержит до 99% углерода. Раскаленный кокс реагирует с оксидами азота по схеме:



В изобретении [115] сообщается об оптимальной температуре проведения этого процесса. Таким способом можно избавиться от оксидов азота, но, как видно из схемы, в очищаемый газ может попасть нежелательная примесь — оксид углерода (II), от которой трудно избавиться, так как СО несолообразующий оксид. Во многих случаях такая очистка неприемлема. Поэтому в промышленности разработаны более эффективные способы очистки газов от оксидов азота.



6.12. Поглощение сернистого газа SO_2 — это только половина дела. Ни гидросульфит магния (6.10), ни гидросульфит аммония (6.11) самостоятельного интереса для химической промышленности не представляют. Поэтому ограничиться только связыванием сернистого газа нельзя. Ведь объемы выделяющегося SO_2 громадны и, значит, для связывания по приведенным выше уравнениям потребуются столь же громадные количества сульфита магния и аммиака. Вторая половина задачи состоит в том, чтобы выделить сернистый газ и пустить его в дальнейшую переработку, лучше всего в серную кислоту, которую недаром называют «хлебом промышленности».

Оба гидросульфита при нагревании выделяют SO_2 . Но в первом случае образуется средняя соль (реакция, обратная приведенной в 6.10), которую можно немедленно пустить в дело, тогда как во втором — необходимо разделять сернистый газ и аммиак, что связано с использованием дополнительной аппаратуры.

6.13. Искомые оксиды должны быть достаточно активны, дешевы и недефицитны. Кроме того, необходимо, чтобы образующиеся в результате реакции с SO_2 соли легко разлагались при не очень сильном нагревании (экономия энергии!). Лучшие других перечисленным требованиям удовлетворяют оксиды магния [118] и кальция.

6.14. Таким окислителем является озон. Он очень активен, в особенности в присутствии катализатора, реагирует с сернистым газом, давая оксид серы (IV) — необходимое вещество для получения серной кислоты. Недостатком озона как окислителя сернистого газа является только его дороговизна: получение

озона требует очень большого расхода электроэнергии. Один из вариантов такого способа очистки газов от SO_2 содержится в изобретении [119].

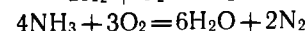
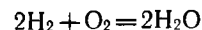
6.15. Для того, чтобы частички пыли полнее поглощались микрокапельками воды, и тем и другим надо придать электрический заряд (сравни с 6.21). Если заряд на пылевых и водных частицах будет разноименным, степень очистки воздуха значительно повысится [120].

6.16. Для решения поставленной задачи можно использовать чисто физический метод: если с помощью компрессора создать быстрый поток запыленного газа, который бы сильно завихрялся, то под действием центробежных сил частицы пыли оседали бы на стенках и дне аппарата. Такие аппараты широко применяются в промышленности. Они носят название «циклоны».

Но можно обойтись и без «циклонов», пропуская газ через слой жидкости. Понятно, что для этой цели пригодна далеко не любая жидкость. Ведь она не только должна быть устойчивой при температуре 800°C, но и упругость ее пара при этой температуре должна быть минимальной. Изобретатели [121] предложили в качестве такой жидкости использовать расплавленные соли, например, хлориды натрия или калия. Не правда ли смелое инженерное решение?

6.17. Изобретатели [122] предлагают применять для очистки инертных газов от кислорода и влаги расплавленный алюминий. Это решение удачное, так как алюминий, как активный металл, будет интенсивно взаимодействовать и с кислородом, и с водой. Он дешев (дешевле меди) и имеет относительно невысокую температуру плавления, а значит, не потребует много энергии, чтобы поддерживать его в расплавленном состоянии. Недостаток предложенного способа обусловлен тем, что при реакции алюминия с водяным паром образуется водород, который попадет в очищаемый газ. А могут найтись такие направления применения инертных газов, где примесь водорода нежелательна.

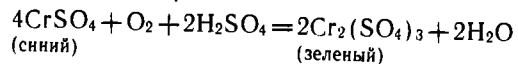
6.18. В литературе приводится описание нескольких способов очистки инертных газов от кислорода путем каталитического гидрирования, например на марганцевом катализаторе. Авторы изобретения [123] для повышения степени очистки предлагают гидрировать кислород в присутствии аммиака:



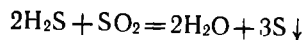
Как видно из уравнений реакций, продуктами восстановления являются вода и азот. Поэтому инертный газ остается осушить и очистить от избытка аммиака, что намного проще.

Известно применение аммиачного раствора оксида меди (I) для поглощения кислорода. Авторы [124] предлагают интенсифицировать этот процесс путем добавления в раствор моно- и полисахаридов (например, глюкозы, целлюлозы).

Кислород быстро и полностью поглощается растворами солей хрома (II), например:

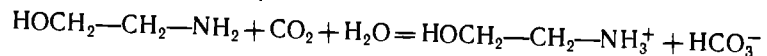


6.19. Очистить природный газ от сероводорода можно различными путями, например, используя щелочные реагенты. Но наиболее широкое применение нашел так называемый процесс Клауса (см. также 1.5), в котором проводят реакцию между сероводородом и сернистым газом:



Сернистый газ можно получать из того же сероводорода. Достоинство процесса Клауса заключается в возможности очистить природный газ и использовать получающуюся серу, например, для производства серной кислоты. Изобретатели [125] усовершенствовали катализатор для процесса Клауса и нашли оптимальный режим его проведения.

6.20. Молекула этаноламина содержит аминогруппу, которая обуславливает основные его свойства. Углекислый газ — кислотный оксид. Поэтому при его пропускании через водный этаноламин происходит реакция:

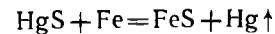


Эта реакция обратима, и при температуре 60°C углекислый газ можно выделить, а этаноламин снова использовать для связывания следующей порции CO₂. Примерно также вел бы себя раствор щелочи, но в этом случае понадобилось бы гораздо более высокие температуры для ее регенерации.

6.21. Во-первых, жидкость должна легко электризоваться, а этот процесс произойдет тем легче, чем меньше будет ее электропроводность. Значит, следует подбирать органические малополярные соединения. Во-вторых, желательно, чтобы температура кипения и скрытая теплота парообразования искомой жидкости были невелики — тогда не понадобится много энергии для испарения отработанной жидкости с целью ее повторного использования. В-третьих, следует стремиться к тому, чтобы жидкость была негорючей, что обеспечит пожаробезопасность производства. В-четвертых, если удастся подобрать нетоксичную жидкость, то ею можно будет очищать и воздух, пригодный для дыхания. Наконец, поскольку речь идет о промышленном процессе, жидкость должна быть дешевой и доступной.

7. ИЗОБРЕТАТЕЛЬ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

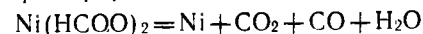
7.1. Идея решения этой задачи состоит в использовании в качестве источника ртути ее неядовитого соединения — киновари. Киноварь — это сульфид ртути (II) — основной ее минерал. Изобретатель С. П. Гвоздов [126] предложил заполнять электровакуумные приборы смесью киновари и металлического железа. При нагревании смеси происходит восстановление киновари:



Конечно, необходимо, чтобы нагревание проводилось в уже запаянных приборах, иначе пары ртути попадут в атмосферу цеха.

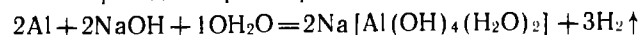
7.2. В основе предложенного изобретателем К. Х. Яковлевым [127] способа лежит то обстоятельство, что реакция гидратации оксида кальция сильно экзотермична и вода за счет теплоты реакции испаряется. Для определения погашенных частиц извести в готовом растворе он рекомендует следующее. Нанести раствор на дощечку слоем 5—6 мм, высушить его при температуре 105—110°C, затем увлажнить горячей водой и по появившимся вздутиям судить о наличии не погашенных частиц оксида кальция.

7.3. Металлические катализаторы на основе никеля и других переходных металлов получают термическим разложением их солей (нитратов, карбонатов) с последующим восстановлением водородом. Можно использовать также реакцию восстановления гидроксидов или оксидов. Если применять соли органических кислот (например, форматы, оксалаты), то при прокаливании сразу образуются металлы. Дело в том, что анионы этих кислот играют роль восстановителя. Так получают, например, никелевый катализатор гидрирования (катализатор Сабатье):



В химической практике применяют металлические катализаторы из благородных металлов, поверхность которых сильно развита. Это так называемые черни металлов. Их можно получить, например, восстановлением соединений этих металлов формалином (см. 3.5) в щелочной среде.

Отдельного упоминания заслуживают «скелетные» металлические катализаторы. Для их получения используют оригинальный химический прием, состоящий в растворении одного из компонентов металлического сплава. Так, «скелетный» никель (никель Ренея) получают из сплава никеля с алюминием путем растворения алюминия в избытке раствора щелочи (сравни с 1.1). Поскольку никель не является амфотерным металлом, он в этих условиях не растворяется, тогда как амфотерный алюминий переходит в раствор:



Никель Ренея — черный порошок, самовоспламеняющийся на воздухе. Поэтому хранят его под слоем воды или спирта. Удельная поверхность «скелетных» металлов составляет несколько десятков квадратных метров на 1 г металла.

Аналогичным способом можно получить и другие металлы в высокодисперсном состоянии.

Высокая удельная поверхность необходима не только для получения катализаторов, но и для получения электродов из благородных металлов. Так, изобретатели [128] предлагают помещать платиновый электрод в расплавленный цинк, чтобы на поверхности его получился сплав платины с цинком. Далее цинк растворяют в кислоте и удельная поверхность платины за счет этой операции сильно возрастает.

7.4. Для ускорения травления шлифов можно воспользоваться совместным действием химического травления, например, кислоты и электрического тока (см. 7.9). Катодное травление шлифа в кислой среде резко увеличивает скорость травления. Изобретатели [129] нашли оптимальные параметры постоянного тока и подобрали состав кислотного электролита, обеспечивающие ускорение травления металлографических шлифов.

7.5. Вместо распиливания монокристаллов германия можно применить электролитическое его резание. При погружении разрезаемого кристалла в электролит и подаче электрического напряжения на металл и режущий инструмент происходит анодное растворение образца. В результате поверхность металла получается достаточно гладкой, а непроизводительный расход его сокращается. Изобретателем В. И. Савченко [130] разработаны оптимальные условия электролитического резания германия, которое приводит к поверхности, не нуждающейся в дальнейшей обработке.

7.6. Легкоплавкие металлы можно легко распылить в инертном растворителе, температура которого выше температуры плавления металла. Так можно получить, например, суспензию металлического натрия в толуоле, гептане, ксилоле и т. д. Для этого растворитель сначала сушат от следов влаги, затем вводят в него кусочек натрия и нагревают до температуры, несколько превышающей температуру плавления металла. После этого включают высокооборотную мешалку и получают коллоидно-дисперсный натрий.

Гораздо труднее получить коллоидный раствор тугоплавких металлов. Для этого требуется специальное (высокотемпературное, вакуумное) оборудование. Физический смысл происходящих процессов таков: металл испаряют в вакууме, а образовавшиеся пары конденсируют в замороженном органическом растворителе. При плавлении полученной системы образуется коллоидный раствор металла в растворителе.

Можно предложить и другие способы получения мелкодисперсных коллоидных растворов металлов. Например, изобрета-

тели [131] предлагают испарять металлы над поверхностью растворителя (парафина) в вакууме.

7.7. Для стабилизации раствора гидросульфита натрия в него необходимо ввести добавки веществ, поглощающих кислород. Выбор таких соединений довольно обширен и в каждом конкретном случае следует руководствоваться соображениями целесообразности: стоимость, дефицитность, токсичность и т. д. Изобретатели [132] предлагают, например, добавлять небольшие количества ацетальдегида. Это соединение легко окислится до уксусной кислоты, предотвращая тем самым нежелательные превращения гидросульфита натрия в растворе.

7.8. Изобретатель П. П. Мельников [133] применил для решения этой задачи прием замораживания. Большинство веществ при сильном охлаждении становятся хрупкими. Вспомните опыт с опусканием резиновой трубки в сосуд с жидким азотом: охлажденная резина становится хрупкой настолько, что ее можно разбить молотком на мелкие осколки. Примерно так же ведет себя и концентрированная фосфорная кислота. При температуре жидкого азота она превращается в твердую и хрупкую массу, которая может быть легко растерта в тонкий порошок.

7.9. Для решения этой задачи можно воспользоваться уже упоминавшимся приемом — совместным действием химического реагента и постоянного электрического тока (см. 7.4). Застывшую спираль можно растворить, если опустить сосуд в сильный электролит (например, кислоту), присоединив к спирали положительный полюс источника тока.

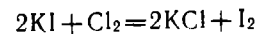
7.10. Изобретатели [134] предложили оригинальное решение: на каплю водного раствора наносят органическое вещество с плотностью меньше единицы, ограниченно растворимое в воде. Таким веществом может быть, например, диэтиловый эфир. При попадании эфира на поверхность капли поверхностное натяжение воды сильно уменьшится и капля «вздрогнет», что и требуется экспериментатору. Далее эфир постепенно испарится (температура кипения 36°C) и операция перемешивания можно повторить требуемое число раз. По данным [134] такой способ перемешивания водного раствора в капле вполне эффективен.

7.11. Изобретатели [135] предлагают способ концентрирования растворов путем удаления избытка растворителя пропусканием через раствор инертного, по отношению к нему, газа. Газ уносит растворитель в виде паров, которые в дальнейшем можно сконденсировать для повторного использования. Инертный газ в данном случае выполняет ту же роль, что и пониженное давление: в его присутствии парциальное давление паров растворителя уменьшается, что способствует его испарению (см. также 7.15).

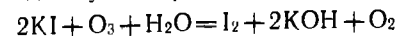
7.12. Ответ на эту задачу следующий: необходимо продувать через жидкую полимерную композицию газ. С одной стороны, это вызовет постепенное затвердевание полимера, с другой —

8. МЕСТО ДЕЙСТВИЯ — ПОВЕРХНОСТЬ

8.1. Для решения этой задачи может быть предложено множество различных путей. Выбор способа определяется конкретными условиями задачи. Так, для определения хлора можно использовать трубочку с кремнеземом, пропитанным смесью иодида калия с крахмалом.



Получающийся иод образует с крахмалом ярко-синее окрашивание. Эта же насадка будет окрашиваться и под действием озона:



Сероводород легко обнаружить на сорбенте, содержащем ионы металлов, образующих при взаимодействии с ним окрашенные соединения: CdS — желтый, PbS — черный, Bi_2S_3 — коричнево-черный [139] и т. д.

Сернистый газ SO_2 обесцвечивает ярко-красный органический краситель фуксин.

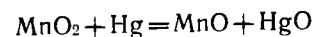
Хлороводород можно обнаружить с помощью трубки, содержащей на сорбенте бромат калия ($KBrO_3$), подкисленный фосфорной кислотой. Индикация основана на образовании брома в результате окислительно-восстановительной реакции [140].

Влажность атмосферного воздуха можно определить, если имеется индикаторная трубка, наполненная безводными солями белого цвета, которые в присутствии влаги образуют ярко-окрашенные соединения — кристаллогидраты. Например, кристаллогидрат сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (голубого цвета) и др. (см. также 9.9). Интересно, что с помощью такой трубки можно определить наличие воды в бензине.

8.2. Изобретатели [141] предложили пропитывать инертный носитель индикаторной трубки раствором хромового ангидрида CrO_3 в концентрированной серной кислоте. При пропускании через такую трубку выдыхаемого воздуха пары этилового спирта окисляются до CO_2 и H_2O , а Cr^{+6} оранжевого цвета восстанавливается до Cr^{+3} зеленого цвета. По изменению окраски трубки можно оценить концентрацию алкоголя в выдыхаемом воздухе.

8.3. Кремнезем следует пропитать серой или иодом. В изобретении С. Ф. Яворовской [142], а также в [143], разработана методика приготовления сорбентов для извлечения паров ртути из воздуха производственных помещений, в основе которой лежит взаимодействие ртути с иодом.

Изобретатели [144] предлагают в качестве сорбента и реагента одновременно использовать активный оксид марганца (IV). Такой сорбент обладает значительной величиной площади поверхности и, кроме того, попавшие на его поверхность атомы ртути окисляются:



продуваемый газ создаст в полимере пористую структуру. Изобретатели [136] воспользовались этим принципом. Они рекомендуют для получения требуемой пористости (скважности) фильтра пропитанную композицией на основе эпоксидной смолы стеклоткань продувать сжатым горячим воздухом до отвердевания.

7.13. Идея решения достаточно проста: необходимо вставить трубку меньшего диаметра внутрь более широкой трубки. Нагреть место спая при вращении в пламени и сжать спай по продольной оси. Изобретатели [137] нашли пути повышения производительности этого процесса. Они рекомендуют нагревать место спая в зоне, равной половине наружного диаметра большой трубки, до соприкосновения большей трубки с меньшей, а сжатие спая по продольной оси осуществлять на величину, равную толщине стенки трубки большего диаметра.

7.14. Наморозить на деталь воду, провести в этой «ледяной шубе» деталь сквозь бензольный слой и погрузить ее в водный слой. Через некоторое время лед, а еще раньше примерзший к его поверхности бензол, перейдут в жидкое состояние и присоединятся каждый к своему слою. Окрашенная деталь окажется погруженной в воду.

7.15. Для плавления любого, в том числе и криогенного, вещества необходимо сообщать ему теплоту. Однако основным свойством емкостей для хранения криогенных веществ является их, насколько допустимо, низкая теплопроводность. Наверное, можно сконструировать такие емкости со встроенными в них нагревателями, чтобы в случае необходимости плавить холодагент. Но это сильно усложнит конструкцию и увеличит стоимость емкости. Оригинальную идею плавления твердого криогенного вещества и подачу его потребителю предложили изобретатели [138]. Они рекомендуют плавление осуществлять паром самого холодагента, который подают последовательно в различные по высоте части емкости (рис. 11), (см. также 7.11).

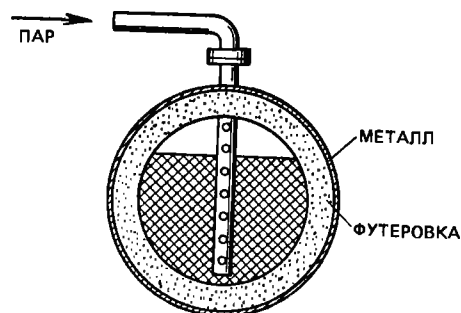


Рис. 11 (7.15)



(8.3)

8.4. Японский изобретатель Т. Китагава [145] запатентовал в нашей стране способ очистки воздуха от оксидов азота путем сорбции на силикагеле, пропитанном смесью растворов сильных окислителей и щелочей. В качестве окислителей он рекомендует, например, использовать хлорит NaClO_2 и пероксид натрия Na_2O_2 . Понятно, что при контакте оксидов азота с поверхностью сорбента они окисляются до кислотных оксидов NO_2 и N_2O_5 , которые прореагируют со щелочью.

Спрашивается, может ли этот способ найти промышленное применение? Если надо поглотить небольшие объемы оксидов азота, то идею можно воплотить в жизнь. Однако большие количества оксидов быстро и необратимо насытят сорбент; окислитель и щелочь израсходуются и сорбент выйдет из строя.

8.5. Инертный носитель следует пропитать сильным окислителем, способным превращать оксид серы (IV) в оксид серы (VI). По данным изобретения [146] таким окислителем может служить хромат натрия ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

8.6. Изобретатель О. В. Богданова [147] предложила использовать в качестве носителя активированный уголь, пропитанный солями одновалентной меди. В результате реакции с ацетиленовыми углеводородами, в частности, бутин-1, образуются ацетилениды меди (см. также 3.13).

8.7. Требуемый органический растворитель должен быть неполярным, чтобы он не растворялся в воде. Кроме того, он должен иметь достаточно высокую температуру кипения, так как в противном случае он быстро улетучится.

8.8. Идея состоит в том, чтобы химически закрепить на поверхности носителя тот или иной реагент. Эта идея многократно реализована на практике. Методы химической «прививки» реагента к поверхности минеральных и органических носителей несложны, но все же выходят за рамки этой книжки, поэтому мы не будем их рассматривать. «Прививка» индивидуальных соединений к поверхности твердых тел позволяет получать весьма эффективные сорбенты, обладающие высокой устойчивостью при эксплуатации.

8.9. Для получения силикагель-угольного сорбента необходимо добиться как можно более тесного смешения компонентов. Механическое перемешивание оказывается недостаточно эффективным. Поэтому изобретатели [148] предложили к взвеси угольного или графитового порошка в серной кислоте добавлять раствор силиката натрия. Получившуюся смесь угля с кремниевой кислотой измельчают, промывают и высушивают. Продукт — силикагель-угольный сорбент — не только обладает всеми свойствами его компонентов, но еще и имеет высокую термическую устойчивость.

8.10. Очистить поверхность угля, в принципе, можно путем десорбции тетраэтилсвинца откачкой его в вакууме или смывания растворителем. Однако, применение десорбции сопряжено с возможностью вторичного загрязнения атмосферы цеха. Поэтому изобретатель И. Ф. Земсков [149] предложил химический способ регенерации угля: обработка сорбента смесью хлора с воздухом вызывает окислительное разложение тетраэтилсвинца (сравни с 2.1). В результате образуется хлорид свинца (II). Это соединение довольно хорошо растворимо в горячей воде, которой его и смывают с поверхности угля. Хлорид свинца (II) можно вновь использовать для синтеза антидетонатора.

8.11. Автоматизировать процесс перемещения сорбента можно с помощью пневматического или магнитного транспорта. В последнем случае, конечно, необходимо, чтобы гранулы сорбента притягивались к магниту [150]. (См. также 4.3 и 4.19).

8.12. Идея «прививки» различных молекул к поверхности волокон и тканей открывает широкий простор для изобретательского творчества. Вот только небольшая часть возможных сочетаний: текстильный материал + средство, отпугивающее кровососущих насекомых; марля + средство, останавливающее кровотечение; рыболовная сеть + вещества, связывающие редкие металлы из морской воды; техническая ткань + соединения, снижающие электризацию трением; хирургический халат + антисептические средства и т. д. Приведенные примеры уже реализованы на практике (см., например, [151]). Однако ясно, что число таких сочетаний практически неограниченно. Отметим, что помимо текстильных материалов, синтетических волокон для прививки можно использовать и любые другие твердые тела — строительные материалы, пластмассы, сорбенты и т. п.



8.13. Активированный уголь, порнстый оксид алюминия, силикагель.

8.14. При пропускании плавиковой кислоты через ионообменники наряду с сорбцией ионов примесей будут происходить конкурирующие процессы сорбции катиона водорода и аниона фтора. Поэтому ионообменниками поглощаются только те ионы, которые связываются с кислотными и основными центрами прочнее, чем ионы самой кислоты. Так как ионов водорода и фтора в очищаемом растворе заведомо больше, чем примесей, адсорбированные посторонние ионы будут снова переходить в раствор. Тем не менее изобретатели [16] подобрали условия, при которых происходит очистка плавиковой кислоты.

8.15. Температурный интервал, подходящий для решения поставленной задачи, довольно узок: он лежит между температурой плавления белого фосфора (44°C) и температурой размягчения ионообменных смол (катиониты — около 100°C , аниониты — около 60°C). Основные трудности в реализации этого технического решения связаны с высокой токсичностью и пожароопасностью белого фосфора. Так, например, отработанные ионообменники будут пропитаны белым фосфором и проблема их регенерации, или хотя бы обезвреживания, потребует дополнительных усилий.

8.16. Ответ на эту задачу очевиден: так как анилин, в отличие от фенола, обладает основными свойствами, эту смесь необходимо пропустить через слой катионита, содержащего кислотные группировки (см., например, изобретение А. А. Кругликова [152]).

8.17. Основное преимущество применения ионитов в синтезе — это упрощение процесса. Действительно, для осуществления реакции обмена на ионите необходимо лишь подобрать концентрацию реагентов в растворе и нормы расхода его на данную массу смолы, находящейся, например, в колонке. Кроме того, одновременно с получением вещества можно осуществлять и его очистку (см. 8.14—8.16).

Очевидно, что с помощью реакций обмена на ионитах можно получать вещества различных классов химических соединений (соли, кислоты). Это приводит к повышению чистоты и выхода целевого продукта [153] и [154].

9. ИЗМЕРЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Изобретатель И. Б. Фогельсон [155] предложил вымораживать воду на сильно охлаждаемых поверхностях. Количество образовавшегося льда можно определить взвешиванием. Разумеется, чтобы установить концентрацию влаги в газе, необходимо знать расход газа, т. е. знать из какого количества газа выделился лед.

9.2. Идея способа [156] и [157] состоит в использовании электролиза воды, полученной при сжигании образца угля. Дело в том, что объем образующихся при электролизе газов легко измерить с большой точностью, например, до $0,1$ мл. Взвесить же образец с точностью большей, чем $0,1$ мг, в полевых условиях затруднительно. Простой расчет показывает, что эффективность анализа может быть таким путем существенно увеличена. Другое дело, что надо специально позаботиться о том, чтобы провести электролиз всего количества воды, образовавшегося при сжигании данного образца угля.

9.3. Нефть, как известно, представляет собой смесь углеводородов — соединений, не обладающих ионной структурой. Поэтому она не проводит электрический ток. Вода в нефти, как правило, содержит растворенные соли и в некоторой степени повышает ее электропроводимость. Чем больше эмульгированной в нефти воды, тем электропроводимость выше. Таким образом, измеряя электрические свойства сырой нефти, можно получить сведения о содержании в ней воды. В изобретениях [158, 159] Я. М. Франкфурт предлагает измерять напряжение пробоя исследуемых образцов. Сравнение с заранее построенным калибровочным графиком позволяет довольно точно установить концентрацию воды в сырой нефти. Изобретатели [160] используют устройство для непрерывного определения содержания воды в нефти путем сравнения диэлектрической постоянной испытуемой нефти до и после ее обезвоживания.

Оригинальный метод решения той же задачи описан в изобретениях [161] и [162]. Известно, что если нагреть подсолнечное



масло, содержащее немного воды, то при температуре около 100°C начнется специфическое потрескивание: вода закипает раньше масла и пузырьки пара, прорываясь через слой масла, лопаются. При этом и возникает треск. Точно также ведет себя и сырая нефть. Считая, что энергия звуковых колебаний пропорциональна содержанию воды в масле или нефти, можно построить несложную электрическую схему, на входе которой должен быть микрофон. Массовая доля воды в изучаемой жидкости будет пропорциональна суммарной энергии электрических сигналов, идущих от микрофона.

9.4. Электропроводимость влажных порошков надо измерять под прессом при строго определенном давлении. Прибор для такого рода измерений предложен изобретателем П. М. Полаком [163].

9.5. Понятно, что многие химические методы определения концентрации кислоты, например титрование, автоматизировать довольно трудно. Гораздо легче это сделать, используя физические методы. Известно, что электрическая проводимость электролитов меняется с концентрацией, ведь степень диссоциации электролита зависит от концентрации раствора.

Изобретателем Г. М. Фиялько [164] найдены условия, при которых можно измерять концентрацию горячей серной кислоты по ее электропроводимости.

9.6. Чем больше количество реагирующих веществ, тем больше суммарное выделение теплоты. Поэтому с увеличением объема пробы растет и точность определения концентрации. Однако с

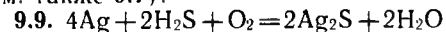
ростом объема реагентов возрастают и требования к их быстрому и полному смешению. Действительно, если надо измерить температуру, которая развивается в смеси, реагенты необходимо быстро и тщательно смешать. Поэтому при термохимическом титровании эффективность перемешивания играет очень важную роль. Изобретатели [165] разработали простую методику определения концентрации крепкой серной кислоты, которая используется в синтезе красителей, основанную на измерении температуры, развивающейся при разбавлении кислоты водой.

Описанный способ установления концентрации химических веществ можно, конечно, применять не только для серной кислоты. Так, изобретатели [166] нашли быстрый способ определения массовой доли активного хлора в хлорной извести (CaOCl_2) путем термохимического титрования ее тиосульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

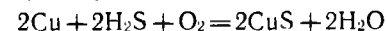
9.7. Размер растекшейся между пластинками капли будет зависеть не только от вязкости клея, но и от взаимодействия между веществом клея и материалом пластинки. Так, один и тот же силикатный клей (водный раствор силиката натрия, Na_2SiO_3) оставит отпечатки разных размеров на пластинках из органического и обычного стекла. Разными по размеру будут и отпечатки образца резинового клея (раствора каучука в бензине) на пластинках из стекла различной химической природы. Поэтому предложенный в изобретении [19] простой метод является относительно удобным: его можно использовать только для сравнительной оценки вязкости однотипных образцов в строго одинаковых условиях (см. также 9.8).

9.8. Чем больше шероховатость поверхности, тем меньше будет размер растекшейся капли. Это и понятно: ведь жидкость капли распределяется по всей площади поверхности. Шероховатые поверхности имеют большую площадь, чем гладкие.

Диаметр растекающейся капли будет зависеть и от природы используемой жидкости. Чем жидкость лучше смачивает поверхность, тем сильнее она будет затекать в ее неровности и поры, тем, следовательно, меньше будет размер отпечатка. Так, капля воды, смачивая обычное стекло, растечется меньше, под давлением покровной пластинки, чем капля ртути, которая не смачивает стекло и поэтому не проникает в поры и шероховатости (см. также 9.7).



Аналогично будет реагировать и металлическая медь:



При этом красный слой меди будет постепенно чернеть.

Сочетаний газа и слоя, меняющего окраску, может быть предложено множество. Так, влажные хлороводород и аммиак будут менять цвет кислотно-основного индикатора, нанесенного на прозрачную поверхность. Кристаллогидраты многих солей имеют

различную окраску в зависимости от количества молекул воды в них: прокаленные соли кобальта (II) окрашены в сине-фиолетовые цвета, тогда как обводняясь они приобретают розовые тона. Сульфат меди (II) бесцветное вещество, тогда как медный купорос — его кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — голубого цвета (см. также 8.1).

9.10. Изобретатель Ю. И. Смирнов [167] предложил простой способ: он рекомендует соединить предварительно герметизированную измеряемую емкость с баллоном, содержащим газ, давление которого точно известно. Далее вентиль баллона открывают и газ равномерно распределяется между баллоном и измеряемой емкостью. После установления равновесия математическим путем рассчитывают объем испытываемой емкости, например, по формуле:

$$V_1 = \frac{p_2 - p}{p - p_1} V_2,$$

где V_1 — искомый объем, V_2 — объем баллона, p_1 — давление в испытываемом объеме до соединения с баллоном, p_2 — давление в баллоне до соединения его с испытываемой емкостью и p — конечное давление после соединения баллона с емкостью. Предлагаем читателям вывести эту формулу самостоятельно.

9.11. В изобретении [168] В. М. Эйгенброт предлагает остроумное решение. Вместо измерения скорости истечения агрессивной и ядовитой жидкости можно без особых предосторожностей измерять скорость поступления воздуха в резервуар, освобождающийся от вытекающей жидкости.

9.12. Известен способ определения плотности жидкости под давлением, основанный на явлении всплытия поплавка. Плотность этого поплавка при заданных параметрах (давление, температура) известна. Изобретатель Б. В. Озолин [169] предлагает использовать поплавок несколько большей плотности, чем плотность исследуемой жидкости, с тем, чтобы поплавок всплывал при изменении ее давления и температуры. Момент всплытия поплавок фиксируется размыканием контактов, включенных в цепь сигнализации.

9.13. Таким способом может быть применение радиоактивных излучений, все виды которых в той или иной степени поглощаются ядрами атомов. Изобретатели [170] обратили внимание на тот известный факт, что плотность жидкости меняется с изменением температуры. Расплавленный металл тоже жидкость, значит с увеличением температуры его плотность будет уменьшаться. Следовательно, по изменению плотности можно судить о температуре. Измерение плотности жидкости по поглощению радиоактивного излучения, например, γ -излучения — известный прием, который позволяет очень точно измерять плотность, а значит, и температуру.

9.14. Для решения этой задачи можно воспользоваться различием как химических, так и физических свойств водорода и



гелия. Можно измерять, например, убыль массы оксида меди (II) после пропускания над ним при высокой температуре гелиево-водородной смеси: $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Однако, так нельзя измерять относительно малые количества водорода. Если нужен непрерывный контроль, лучше строить анализ на различии в физических свойствах. Например, теплопроводности этих газов хотя и несильно, но различается, поэтому, пропуская газовую смесь через ячейку прибора, можно непрерывно измерять разность теплопроводностей водорода и гелия. С помощью несложной электрической схемы это различие можно преобразовать в электрический сигнал. По такому принципу работает большая часть газовых анализаторов, которые широко используют в заводской и лабораторной практике. Авторы [171] предложили оригинальный способ определения водорода в смеси с гелием. Они воспользовались известным фактом: водород очень хорошо поглощается металлическим палладием. Поэтому, если измерять сопротивление (электрическое) палладиевой проволоки, над которой пропускают газовую смесь, можно судить о составе последней.

9.15. Задача сводится к предыдущей (см. 9.14) за тем исключением, что водород сначала необходимо выделить из воды. Это можно сделать, пропуская через раствор гелий. Водород будет увлекаться инертным газом и, в значительной мере, переходить в газовую фазу. Однако, концентрация водорода в гелии при таком способе окажется невысокой и потребует очень много недешевого и дефицитного гелия. Поэтому изобретатель А. А. Авдеева [172] предложила циркулировать небольшой объем гелия

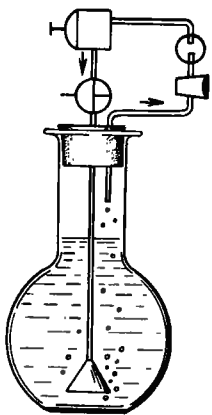


Рис. 12 (9.15)

через исследуемый раствор (рис. 12). Таким образом решаются сразу две задачи: и гелия потребуется немного, и концентрация водорода в пробе повысится. Значит, и анализ будет точнее.

10. ХИМИКИ ИЗОБРЕТАЮТ УСТРОЙСТВА

10.1. Задача сводится к выбору физического метода, который может регистрировать либо понижение уровня жидкости в перегонной колбе (так называемом кубе), либо повышение температуры перегоняемой жидкости за счет доведения до кипения труднотлетучих компонентов смеси.

Падение уровня жидкости можно зафиксировать с помощью фотозлемента. Если жидкость проводит электрический ток, в нее можно опустить контакты реле. Разрыв электрической цепи будет сигналом к выключению нагревателя.

Повышение температуры в кубе легко зафиксировать с помощью термопары, включенной в цепь электронного реле.

Разумеется, для решения этой задачи могут быть использованы и другие методы. Предлагаем читателям самостоятельно поразмыслить над этой важной для лабораторной практики задачей.

10.2. При нагревании колонны и ее кожуха логично учитывать линейное расширение. Авторы [173] предлагают для автоматического поддержания необходимых температурных условий работы колонны к концам ее, а также кожуха, приспособить электрический выключатель нагревателя, срабатывающий при температурных изменениях длин колонны и кожуха (см. также 10.1).

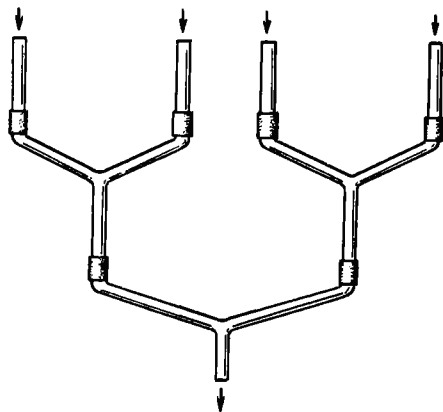


Рис. 13 (10.3)

10.3. Способ смешения микропотоков жидкости путем их слияния в один общий поток без помощи механических устройств с движущимися частями предложен в работе [174]. Устройство состоит из последовательно соединенных между собой капилляров и отрезков цилиндрических трубок (рис. 13) в количестве, определяемом требуемым качеством смешения.

10.4. Существуют различные конструкции датчиков, которые устанавливаются в вертикальном материалопроводе. Как правило, они вращаются под действием струй потока проходящего сыпучего материала и связаны со счетчиками его расхода. Изобретатель Д. И. Елагин [175] предлагает простую и надежную конструкцию датчика (рис. 14). Его следует изготовить в виде спирали и укреплять на вертикальном стержне посредством кольца.

10.5. Таких устройств может быть предложено очень много. Они могут быть основаны как на специфике физических свойств хлора, так и на его химических свойствах. Напрашивается совсем простой способ регистрации хлора в воздухе путем объединения фотозлемента и индикаторной трубки, окрашивающейся в присутствии хлора (см. 8.1). Предлагаем читателям подумать над схемами таких устройств самостоятельно.

10.6. Авторы изобретения [176] предложили оригинальное устройство (рис. 15) для получения представительной пробы многофазных смесей. Пробозаборный элемент должен быть выполнен в виде секторного кармана, линия пересечения боковых стенок которого расположена на оси трубопровода. Понятно, что с помощью такого устройства можно в любое время и в необходимых количествах брать пробы, не нарушая процесса перекачки многофазной смеси.

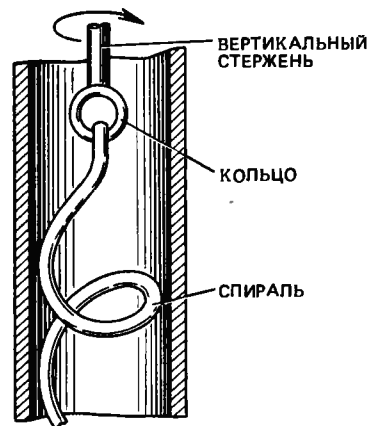


Рис. 14 (10.4)

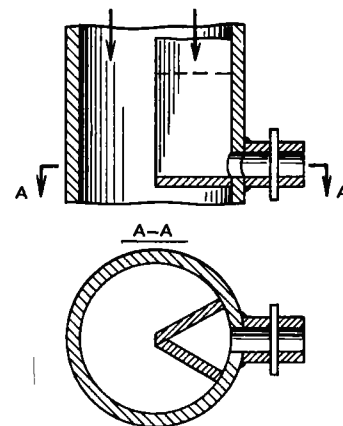


Рис. 15 (10.6)

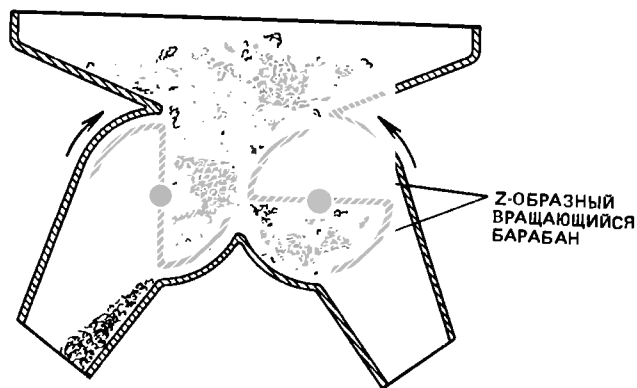


Рис. 16 (10.7)

10.7. Основным рабочим элементом многих объемных дозаторов для сыпучих и кусковых материалов является z-образный вращающийся барабан. Обычно его соединяют с питательным бункером выпускной трубой, так называемой течкой. Авторы [177] для повышения точности и производительности дозирования предлагают конструкцию дозатора в виде двух z-образных синхронно вращающихся барабанов. Причем внутри каждого из барабанов во взаимно перпендикулярных плоскостях размещены разделительные перегородки (рис. 16).

10.8. Для автоматического установления нулевого положения жидкости в микробюретке, выполненной в виде градуированной

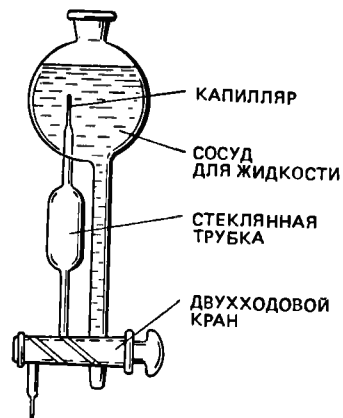


Рис. 17 (10.8)

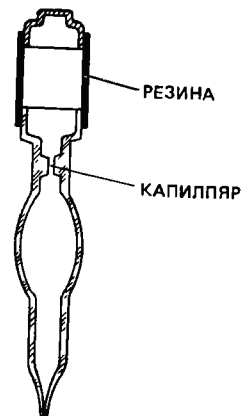


Рис. 18 (10.8)

стеклянной трубки, изобретатель А. С. Канторович [178] предлагает снабдить ее в верхней части капилляром и соединить внизу с помощью двухходового крана с сосудом для жидкости (рис. 17).

Аналогичный прием — место перехода баллончика в трубку пипетки выполнить в виде капилляра — предлагает изобретатель А. И. Иванов [179]. Такое простое приспособление повышает точность и облегчает измерение (рис. 18).

Для отбора и отмеривания ядовитых жидкостей применяют пипетки с затвором (например, ртутным). Однако в данном случае главным критерием устройства будет надежность работы с ним — дважды ядовитым: жидкостью и металлическая ртуть. Оригинальные конструкции пипеток для ядовитых жидкостей с ртутными затворами предложены в изобретениях А. И. Иванова [180] и [181]. Для исключения потерь ртути верхняя камера в верхней части имеет пористую перегородку, соединенную с всасывающим приспособлением (рис. 19). Для уменьшения трудоемкости в процессе отмеривания различных объемов ядовитой жидкости трубка с пористой перегородкой выполнена подвижной, например, в виде шприца (рис. 20).

10.9. В настоящее время существует много моделей микрогенераторов для получения газов, которые работают по принципу аппарата Киппа. Описание их можно найти в лабораторных практикумах и книгах по лабораторной технике. Тем не менее простой и удобный прибор для получения газов в лабораторных условиях предложен изобретателем А. С. Преображенской [182]. При работе с таким микрогенератором нет надобности в предварительной разборке при промывке его и последующей зарядке. Прибор выполнен в виде U-образной трубки с коленами разной высоты и расположенным в нижней ее части трехходовым краном

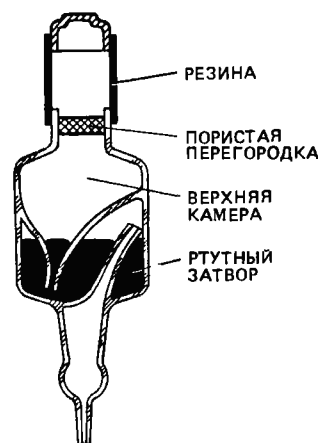


Рис. 19 (10.8)

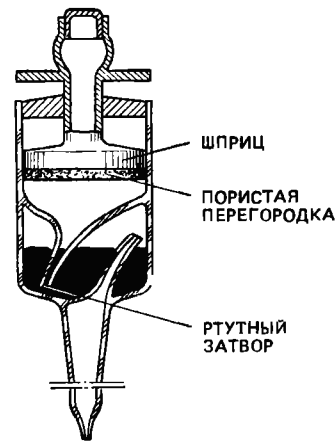
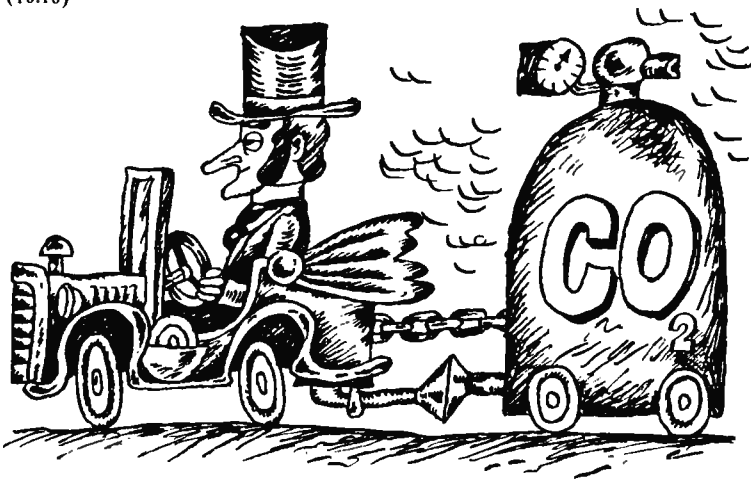


Рис. 20 (10.8)



со сливным отводом. Меньшее колено с перемычкой в средней части, закрываемое пробкой и снабженное газоотводной трубкой с притертым краном, предназначено для закладки твердого вещества, а противоположное колено служит для заполнения прибора жидкостью.

10.10. Таким источником является любой двигатель внутреннего сгорания, например, автомобильный. Изобретатели [183] предлагают разместить в кузове грузовика установку для выделения CO_2 из выхлопных газов двигателя.

11. РАЗНЫЕ ЗАДАЧИ

11.1. Изобретатель Ю. Т. Судаков [184] предложил простое, но изящное решение. Он рекомендует ватный тампон, припудренный порошкообразным перманганатом калия (марганцовкой) внести в пространство над нагреваемым образцом масла. Если в масле содержится вода, она будет испаряться, затем частично конденсироваться на тампоне. Частички перманганата растворяются в воде и тампон окрасится в ярко-красный цвет.

11.2. Для получения на поверхности магниевых сплавов пленки фосфатов можно использовать ортофосфорную кислоту. Однако, чаще применяют более мягко действующие композиции, например, на основе кислых солей фосфорной кислоты [185].

11.3. Задача сводится к подбору соединения, анион которого дает нерастворимые осадки с ионами тяжелых металлов. В качестве катиона лучше использовать сам магний. Хорошим решением является гидроксид магния. Хотя его растворимость в воде

невелика, ее все же достаточно для осаждения гидроксида марганца, так как растворимость $\text{Mn}(\text{OH})_2$ намного меньше и реакция осаждения его идет практически до конца. Авторы [186] подобрали условия процесса — оптимальные температуру и кислотность раствора. Кроме того, они предлагают пропускать через раствор сжатый воздух. Это позволяет интенсифицировать процесс осаждения за счет перемешивания, а также приводит к образованию соединений марганца (IV), которые можно в дальнейшем использовать.

11.4. Полиэтилен гидрофобен потому, что его поверхность содержит слабополярные группы $-\text{CH}_2-$. Следовательно, для гидрофилизации полиэтилена необходимо покрыть его поверхность сильнополярными группами, т. е. «привить» к поверхности такие химические группы, как OH , COOH , $\text{C}=\text{O}$ или NO_2 и SO_3H . Это достигается путем обработки обезжиренной поверхности полиэтилена «травителями» — сильными окислителями, превращающими часть $-\text{CH}_2-$ групп в группы, содержащие кислород. Достигается это применением, например, нитрующих или сульфлирующих смесей [187] и [188].

11.5. Для антистатической обработки лучше всего использовать ионные неорганические вещества, в частности, соли. Авторы [189] с целью повышения антистатического эффекта предлагают обрабатывать органополиэтилен насыщенным раствором перманганата калия в присутствии «травителя» (см. 11.4) — азотной кислоты.

В случае трущихся деталей из поливинилхлорида, по-видимому, любая обработка поверхности окажется недостаточно эффективной. Здесь необходимо ввести во внутрь детали антистатическое вещество. Такие способы известны — они включают введение в полимерную композицию антистатических средств с последующим формованием деталей из нее. Так, авторы [190] в качестве антистатического агента используют кристаллогидраты неорганических солей с температурой разложения выше температуры переработки поливинилхлоридной композиции.

11.6. Если в обычной практической работе технологи стремятся избежать накопления статических электрических зарядов (см. 11.5), то в данном случае задача как раз обратная: для быстрого испытания жидкостей на электризацию необходимо, наоборот, как можно быстрее накопить их. Так как накопление электростатических зарядов происходит при трении жидкостей, следует его максимально увеличить. Изобретатели [191] предлагают для этого быстро вращать в сосуде с исследуемой жидкостью твердое полимерное тело.

11.7. Изобретатели [192] предложили остроумное решение: поскольку из всех компонентов смеси только очищаемое вещество имеет сопряженную систему двойных связей, очищать его можно по схеме: полимеризация — отгонка примесей в вакууме — деполимеризация — перегонка в вакууме чистого продукта.

11.8. Коэффициент преломления будет увеличиваться при переходе от более легких гомологов к более тяжелым.

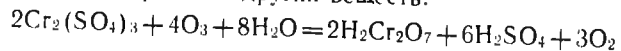
Сначала необходимо построить калибровочный график: зависимость коэффициента преломления раствора от его концентрации. Затем, измерив коэффициент преломления раствора известной концентрации, надо сравнить его с калибровкой и определить таким образом концентрацию раствора.

Метод рефрактометрии позволяет устанавливать тонкие закономерности строения химических соединений. Так изобретатели [193] использовали метод рефрактометрии для определения пространственной структуры молекул фармацевтических препаратов. Оказывается, что несмотря на одинаковую структурную формулу, молекулы некоторых лекарственных препаратов различаются по пространственному строению и как следствие этого — по физиологической активности. Эти незначительные отличия можно установить, например, по коэффициенту преломления.

11.9. Ответ на эту задачу прост: контролируемые банки надо погрузить в ванну с раствором люминофора [194, 195]. После этого их следует вымыть и осветить ультрафиолетовым светом. Содержимое негерметичных банок будет светиться.

11.10. Ответ очевиден: необходимо ввести люминесцентную метку не на наружную поверхность кристалла, а внутрь его. Для этого на затравку из сульфида цинка (см. 1.19) кристаллизуют хлорид калия — и метка готова [196].

11.11. Применение озона позволяет получить соединения хрома (VI) без примесей других веществ:



Поэтому соединения хрома можно вновь использовать в производстве, которое становится безотходным.

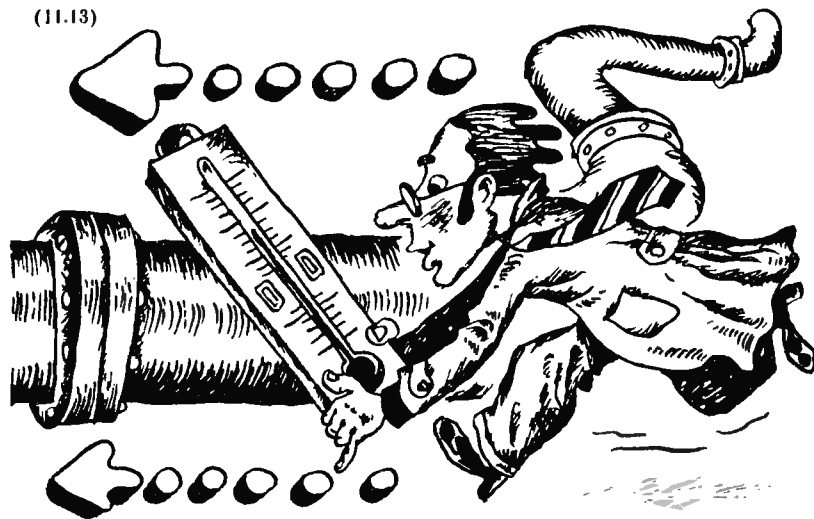
Действительно, применение других окислителей (кроме пероксида водорода, см. также 6.3) потребовало бы отделить дополнительно образующиеся вещества. Пероксид водорода имеет преимущество перед озоном как малотоксичный реагент.

Оптимальные условия процесса и катализатор (соединения марганца) предложили изобретатели [197]. Важно знать, что чистый озон, вследствие его взрывоопасности, никогда не применяется в промышленности. Используют озонированный воздух (см. также 6.3 и 6.14).

Наиболее рентабельным следует признать применение оксида хрома (VI) — в нем наибольший процент окислителя и нет постоянных элементов.

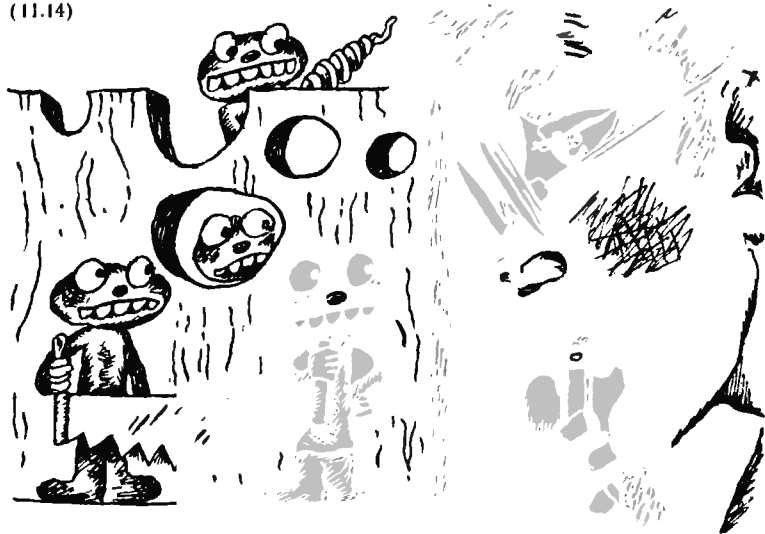
11.12. Микроорганизмы можно уничтожить не только нагреванием. Целый ряд химических веществ полностью подавляет развитие бактерий, например, небольшая добавка фенола вызывает гибель большинства микробов. Однако применение химических стерилизаторов опасно: ведь они вместе с лекарством попадут в организм человека.

(11.13)



Губительно действуют на микроорганизмы такие факторы, как γ -излучение или ультрафиолетовый свет. Но наиболее изящный способ заключается в механическом отделении их от препарата. Поскольку бактерии имеют довольно значительные размеры

(11.14)



(по сравнению с размером молекул) их можно отфильтровать, что и предложено изобретателем Ф. И. Свито [198]. Для этого применяют так называемые бактериальные фильтры.

11.13. Среднюю часть проходящей через помещение водопроводной трубы надо нагреть, например, паяльной лампой¹. Теплота будет распространяться в сторону течения воды, что легко проверить просто рукой.

11.14. В авторском свидетельстве [199] предложено чрезвычайно остроумное решение этой задачи. Чтобы наблюдать за жизнью древоточцев в их привычной среде обитания, надо к тонкой деревянной дощечке присоединить с двух сторон по толстому листу прессованного целлофана. Древоточцы прогрызают дощечку и попадают в прозрачный целлофан. Химический состав целлофана практически тот же, что и древесины. Поэтому насекомые не чувствуют подмены. А наблюдение за древоточцами уже не представляет трудностей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИЗОБРЕТЕНИЙ

Обозначения: А. с.— авторское свидетельство СССР,
Б. И.— Бюллетень «Открытия, изобретения», год,
номер, страница

1. Буслаев Ю. А. и др. А. с. 156939. Б. И. 1963, № 17, с. 17.
2. Ивашенцев Я. И. и др. А. с. 188488. Б. И. 1966, № 22, с. 36.
3. Ершов В. А. А. с. 149410. Б. И. 1962, № 16, с. 22.
4. Роланд К. (ГДР) А. с. 210857. Б. И. 1968, № 7, с. 20.
5. Антонов В. Н. и др. А. с. 210856. Б. И. 1968, № 7, с. 20.
6. Антонов В. Н. и др. А. с. 102484. Б. И. 1956, № 2, с. 10.
7. Нагиев М. Ф. и др. А. с. 172767. Б. И. 1965, № 14, с. 21.
8. Этлис В. С. и др. А. с. 206574. Б. И. 1968, № 1, с. 36.
9. Семенов Н. Н. и др. А. с. 187001. Б. И. 1966, № 20, с. 34.
10. Шахмаев З. М. и др. А. с. 1214595. Б. И. 1986, № 8, с. 125.
11. Вургафт Г. Б. и др. А. с. 193462. Б. И. 1967, № 7, с. 28.
12. Вургафт Г. Б. и др. А. с. 229476. Б. И. 1968, № 33, с. 33.
13. Белов В. И. и др. А. с. 247241. Б. И. 1969, № 2, с. 24.
14. Шостенко Ю. В. и др. А. с. 157333. Б. И. 1963, № 18, с. 14.
15. Каневский Е. А. и др. А. с. 162115. Б. И. 1964, № 9, с. 20.
16. Мелешко В. П. и др. А. с. 140047. Б. И. 1961, № 15, с. 17.
17. Таланов Н. Д. и др. А. с. 156536. Б. И. 1963, № 16, с. 15.
18. Вулих А. И. и др. А. с. 137111. Б. И. 1961, № 7, с. 16.
19. Патуроев В. В. А. с. 158725. Б. И. 1963, № 22, с. 53.
20. Бельшшин Д. В. и др. А. с. 188028. Б. И. 1966, № 21, с. 117.
21. Бужинский И. М. и др. А. с. 263970. Б. И. 1970, № 8, с. 112.

¹ Авторы познакомились с этой задачей в публикации Г. Альтова в «Пионерской правде» в середине 70-х годов.

22. Пиказин Я. С. и др. А. с. 126872. Б. И. 1960, № 6, с. 18.
23. Леонов И. П. и др. А. с. 216951. Б. И. 1969, № 32, с. 181.
24. Туманов Н. Н. А. с. 66409. Б. И. 1964, № 12, с. 139.
25. Агальцов А. М. и др. А. с. 253779. Б. И. 1969, № 31, с. 27.
26. Окунев А. И. и др. А. с. 198298. Б. И. 1967, № 14, с. 12.
27. Бондарь Д. Д. и др. А. с. 130497. Б. И. 1960, № 15, с. 24.
28. Данов С. М. и др. А. с. 196733. Б. И. 1967, № 12, с. 16.
29. Васин В. А. и др. А. с. 1206229. Б. И. 1986, № 3, с. 87.
30. Климов А. Л. и др. А. с. 178796. Б. И. 1966, № 4, с. 16.
31. Баранов А. В. и др. А. с. 165681. Б. И. 1964, № 20, с. 8.
32. Гильденгершель Х. И. и др. А. с. 150829. Б. И. 1962, № 20, с. 20.
33. Понизовский А. М. и др. А. с. 117965. Б. И. 1959, № 3, с. 14.
34. Шноль А. Е. и др. А. с. 162517. Б. И. 1964, № 10, с. 19.
35. Добрынин К. Д. и др. А. с. 1204570. Б. И. 1986, № 3, с. 94.
36. Мачулкин М. Н. и др. А. с. 150828. Б. И. 1962, № 20, с. 20.
37. Саккардо П. и др. (Италия) А. с. 260539. Б. И. 1970, № 3, с. 197.
38. Чудаков М. И. А. с. 157672. Б. И. 1963, № 19, с. 18.
39. Кушнир М. М. и др. А. с. 144162. Б. И. 1962, № 2, с. 17.
40. Кравченко В. А. и др. А. с. 138238. Б. И. 1961, № 10, с. 19.
41. Самсонов Г. В. и др. А. с. 136327. Б. И. 1961, № 5, с. 19.
42. Бондарь Д. Д. и др. А. с. 130498. Б. И. 1960, № 15, с. 24.
43. Боршевский Ю. А. и др. А. с. 223446. Б. И. 1968, № 24, с. 98.
44. Стефанюк С. Л. и др. А. с. 1239157. Б. И. 1986, № 23, с. 82.
45. Панченков Г. М. и др. А. с. 136330. Б. И. 1961, № 5, с. 19.
46. Мышалов М. В. и др. А. с. 261375. Б. И. 1970, № 5, с. 22.
47. Лебедев О. А. и др. А. с. 1235998. Б. И. 1986, № 21, с. 106.
48. Ашбель Ф. Б. и др. А. с. 106587. Б. И. 1957, № 6, с. 92.
49. Енгальчев И. М. и др. А. с. 70199. Б. И. 1948, № 1, с. 42.
50. Пошманский В. М. и др. А. с. 210467. Б. И. 1968, № 6, с. 96.
51. Лидерман И. С. и др. А. с. 197268. Б. И. 1967, № 12, с. 133.
52. Труба Т. И. А. с. 191889. Б. И. 1967, № 4, с. 132.
53. Агранов Х. И. и др. А. с. 240318. Б. И. 1969, № 12, с. 96.
54. Сенкевич О. В. и др. А. с. 165929. Б. И. 1964, № 20, с. 70.
55. Федосеев П. Н. и др. А. с. 155322. Б. И. 1963, № 12, с. 56.
56. Попов Б. А. А. с. 205360. Б. И. 1967, № 23, с. 119.
57. Кудеяров В. Н. А. с. 217685. Б. И. 1968, № 16, с. 83.
58. Орлов Ю. Ф. и др. А. с. 247593. Б. И. 1969, № 22, с. 105.
59. Чулков Я. И. А. с. 117553. Б. И. 1959, № 2, с. 85.
60. Чулков Я. И. А. с. 118653. Б. И. 1959, № 6, с. 38.
61. Буашар Ж. и др. (Франция). А. с. 225808. Б. И. 1968, № 27, с. 175.
62. Филиппов Б. Н. А. с. 134680. Б. И. 1961, № 1, с. 13.
63. Тищенко И. Г. А. с. 131348. Б. И. 1960, № 17, с. 20.
64. Алиев В. С. и др. А. с. 1234397. Б. И. 1986, № 20, с. 122.
65. Зимаков П. В. и др. А. с. 107489. Б. И. 1957, № 7, с. 13.
66. Чопоров Я. П. и др. А. с. 107335. Б. И. 1957, № 7, с. 15.

67. Фиошин М. Я. и др. А. с. 159500. Б. И. 1964, № 1, с. 11.
68. Агроскин И. И. и др. А. с. 180189. Б. И. 1966, № 7, с. 14.
69. Любарский Г. Д. А. с. 136341. Б. И. 1961, № 5, с. 20.
70. Маркевич С. М. и др. А. с. 138603. Б. И. 1961, № 24, с. 82.
71. Меньяло А. Т. и др. А. с. 191507. Б. И. 1967, № 4, с. 24.
72. Коршак В. В. и др. А. с. 225207. Б. И. 1968, № 27, с. 21.
73. Алиев В. С. и др. А. с. 1232668. Б. И. 1986, № 19, с. 105.
74. Злотченко В. Н. А. с. 261372. Б. И. 1970, № 5, с. 21.
75. Батурина А. Д. и др. А. с. 230782. Б. И. 1968, № 35, с. 12.
76. Ормешер Э. Р. (Англия). А. с. 264267. Б. И. 1970, № 8, с. 194.
77. Штегбек Х. (ГДР). А. с. 134642. Б. И. 1960, № 24, с. 87.
78. Коляндра Л. Я. и др. А. с. 242848. Б. И. 1969, № 16, с. 20.
79. Марков С. С. и др. А. с. 175045. Б. И. 1965, № 19, с. 15.
80. Рябин В. А. и др. А. с. 239297. Б. И. 1969, № 11, с. 30.
81. Горин А. Е. и др. А. с. 1232652. Б. И. 1986, № 19, с. 103.
82. Гаджимурадов Г. Т. А. с. 261367. Б. И. 1970, № 5, с. 20.
83. Голант Б. Я. А. с. 66420. Б. И. 1946, № 5, с. 52.
84. Данилов С. Н. и др. А. с. 66331. Б. И. 1946, № 5, с. 38.
85. Патрикеев В. В. и др. А. с. 324211. Б. И. 1972, № 2, с. 54.
86. Высоцкий З. З. и др. А. с. 130505. Б. И. 1960, № 15, с. 25.
87. Каганович Ю. Я. и др. А. с. 138241. Б. И. 1961, № 10, с. 20.
88. Каганович Ю. Я. и др. А. с. 138242. Б. И. 1961, № 10, с. 20.
89. Шахова Н. А. и др. А. с. 264370. Б. И. 1970, № 9, с. 25.
90. Быковский Е. С. и др. А. с. 179430. Б. И. 1966, № 5, с. 56.
91. Донат Е. В. А. с. 144824. Б. И. 1962, № 4, с. 17.
92. Донат Е. В. А. с. 144825. Б. И. 1962, № 4, с. 17.
93. Тамарин А. И. и др. А. с. 242146. Б. И. 1969, № 15, с. 21.
94. Логвиненко Д. Д. А. с. 168264. Б. И. 1965, № 4, с. 22.
95. Ганз С. Н. и др. А. с. 184811. Б. И. 1966, № 16, с. 23.
96. Ринберг Г. Р. и др. А. с. 1213015. Б. И. 1986, № 7, с. 138.
97. Манвелян М. Г. и др. А. с. 129648. Б. И. 1960, № 13, с. 22.
98. Поляков Н. Н. и др. А. с. 192766. Б. И. 1967, № 6, с. 18.
99. Павлий В. Г. и др. А. с. 1234390. Б. И. 1986, № 20, с. 120.
100. Ковтун П. К. и др. А. с. 109465. Б. И. 1957, № 12, с. 25.
101. Чикунов В. И. и др. А. с. 197535. Б. И. 1967, № 13, с. 23.
102. Середкин Е. П. и др. А. с. 145227. Б. И. 1962, № 5, с. 24.
103. Плышевский С. В. и др. А. с. 1239128. Б. И. 1986, № 23, с. 77.
104. Головлев Ю. И. и др. А. с. 1224299. Б. И. 1986, № 14, с. 101.
105. Патрикеев В. В. и др. А. с. 364299. Б. И. 1973, № 5, с. 8.
106. Патрикеев В. В. и др. А. с. 192006. Б. И. 1967, № 4, с. 172.
107. Шахназаров А. А. А. с. 70061. Б. И. 1948, № 1, с. 55.
108. Калинин А. И. и др. А. с. 223642. Б. И. 1968, № 24, с. 153.
109. Патрикеев В. В. и др. А. с. 255138. Б. И. 1969, № 32, с. 174.
110. Калюский Г. С. и др. А. с. 255136. Б. И. 1969, № 32, с. 174.
111. Сарбаев А. Н. и др. А. с. 239863. Б. И. 1969, № 11, с. 159.
112. Калер В. Л. и др. А. с. 178789. Б. И. 1966, № 4, с. 14.
113. Захоржевская А. Г. А. с. 217284. Б. И. 1968, № 15, с. 167.
114. Емельянова И. З. и др. А. с. 218119. Б. И. 1968, № 17, с. 15.
115. Предприятие Государственного комитета по использованию атомной энергии СССР. А. с. 150104. Б. И. 1965, № 6, с. 130.
116. Пинаев В. А. и др. А. с. 194777. Б. И. 1967, № 9, с. 36.
117. Розенкноп З. П. А. с. 107610. Б. И. 1957, № 7, с. 14.
118. Пителина Н. П. и др. А. с. 169496. Б. И. 1965, № 7, с. 18.
119. Миронов Н. П. и др. А. с. 231534. Б. И. 1968, № 36, с. 26.
120. Варич М. С. и др. А. с. 93480. Б. И. 1952, № 4, с. 6.
121. Рычков В. П. и др. А. с. 264344. Б. И. 1970, № 9, с. 20.
122. Михеев В. П. и др. А. с. 216631. Б. И. 1968, № 15, с. 20.
123. Какабадзе В. М. и др. А. с. 223791. Б. И. 1968, № 25, с. 22.
124. Иванов В. И. и др. А. с. 70306. Б. И. 1948, № 1, с. 10.
125. Алхазов Т. Г. и др. А. с. 1214583. Б. И. 1986, № 8, с. 123.
126. Гвоздов С. П. А. с. 70323. Б. И. 1948, № 1, с. 26.
127. Яковлев К. Х. А. с. 172103. Б. И. 1965, № 12, с. 94.
128. Боевая Е. П. и др. А. с. 139476. Б. И. 1961, № 13, с. 50.
129. Алпатов Е. Н. и др. А. с. 136584. Б. И. 1961, № 5, с. 61.
130. Савченко В. И. А. с. 125721. Б. И. 1963, № 5, с. 83.
131. Житников Р. А. и др. А. с. 157336. Б. И. 1963, № 18, с. 15.
132. Живайкин Л. Я. и др. А. с. 165684. Б. И. 1964, № 20, с. 9.
133. Мельников П. П. «Неорганические материалы», т. 18, № 9, с. 1557, 1982 г.
134. Сахаров Б. П. и др. А. с. 223771. Б. И. 1968, № 25, с. 18.
135. Кельцев Н. В. и др. А. с. 199088. Б. И. 1967, № 15, с. 17.
136. Митрофанов А. И. и др. А. с. 175035. Б. И. 1965, № 19, с. 12.
137. Вартаньянц А. Ц. и др. А. с. 1211227. Б. И. 1986, № 6, с. 114.
138. Винников А. И. и др. А. с. 242141. Б. И. 1969, № 15, с. 20.
139. Сенкевич О. В. и др. А. с. 174002. Б. И. 1965, № 16, с. 102.
140. Тычкова И. Е. и др. А. с. 217029. Б. И. 1968, № 15, с. 103.
141. Мохов Л. А. и др. А. с. 101375. Б. И. 1955, № 9, с. 48.
142. Яворовская С. Ф. А. с. 70185. Б. И. 1948, № 1, с. 10.
143. Вольберг Н. Ш. и др. А. с. 181374. Б. И. 1966, № 9, с. 100.
144. Петрачков Ф. А. и др. А. с. 154237. Б. И. 1963, № 9, с. 19.
145. Китагава Т. (Япония). А. с. 219461. Б. И. 1968, № 18, с. 161.
146. Амелин А. Г. и др. А. с. 190874. Б. И. 1967, № 3, с. 21.
147. Богданова О. В. А. с. 138245. Б. И. 1961, № 10, с. 20.
148. Высоцкий З. З. и др. А. с. 98582. Б. И. 1954, № 7, с. 11.
149. Земсков И. Ф. А. с. 124442. Б. И. 1959, № 23, с. 17.
150. Брык М. Т. и др. А. с. 1239100. Б. И. 1986, № 23, с. 73.
151. Роговин З. А. и др. А. с. 209439. Б. И. 1969, № 15, с. 177.
152. Кругликов А. А. А. с. 112640. Б. И. 1958, № 5, с. 39.
153. Вулих А. И. и др. А. с. 145891. Б. И. 1962, № 7, с. 15.
154. Веселовский А. А. и др. А. с. 157673. Б. И. 1963, № 19, с. 18.
155. Фогельсон И. Б. А. с. 226930. Б. И. 1968, № 29, с. 94.
156. Непряхина А. В. и др. А. с. 191877. Б. И. 1967, № 4, с. 129.
157. Коломыйцев В. П. и др. А. с. 216987. Б. И. 1968, № 15, с. 93.
158. Франкфурт Я. М. А. с. 184487. Б. И. 1966, № 15, с. 100.
159. Франкфурт Я. М. А. с. 158444. Б. И. 1963, № 21, с. 62.

160. Ремнев В. Ф. и др. А. с. 131523. Б. И. 1960, № 17, с. 51.
161. Конев С. Н. и др. А. с. 238864. Б. И. 1969, № 10, с. 107.
162. Конев С. Н. и др. А. с. 238862. Б. И. 1969, № 10, с. 107.
163. Полак П. М. А. с. 98512. Б. И. 1954, № 7, с. 38.
164. Фиалько Г. М. А. с. 129866. Б. И. 1960, № 13, с. 61.
165. Афанасьев М. И. и др. А. с. 176714. Б. И. 1965, № 23, с. 58.
166. Быховский Е. Г. и др. А. с. 66405. Б. И. 1946, № 5, с. 42.
167. Смирнов Ю. И. А. с. 152078. Б. И. 1962, № 23, с. 31.
168. Эйгенброт В. М. А. с. 103452. Б. И. 1956, № 6, с. 47.
169. Озолин Б. В. А. с. 99085. Б. И. 1954, № 10, с. 30.
170. Кutowой В. И. и др. А. с. 160340. Б. И. 1964, № 3, с. 61.
171. Карабаш А. Г. и др. А. с. 238222. Б. И. 1969, № 9, с. 103.
172. Авдеева А. А. и др. А. с. 219866. Б. И. 1968, № 19, с. 97.
173. Зыков Д. Д. и др. А. с. 98927. Б. И. 1954, № 9, с. 9.
174. Груздев Б. Н. и др. А. с. 138592. Б. И. 1961, № 11, с. 23.
175. Елагин Д. И. А. с. 171132. Б. И. 1965, № 10, с. 74.
176. Дмитриев А. И. и др. А. с. 264767. Б. И. 1970, № 9, с. 126.
177. Мироненко В. М. и др. А. с. 160334. Б. И. 1964, № 3, с. 59.
178. Канторович А. С. А. с. 158393. Б. И. 1963, № 21, с. 47.
179. Иванов А. И. А. с. 224153. Б. И. 1968, № 25, с. 99.
180. Иванов А. И. А. с. 178157. Б. И. 1966, № 2, с. 111.
181. Иванов А. И. А. с. 217024. Б. И. 1968, № 15, с. 101.
182. Преображенская А. С. А. с. 99053. Б. И. 1954, № 10, с. 31.
183. Мансуров А. И. и др. А. с. 170475. Б. И. 1965, № 9, с. 18.
184. Судаков Ю. Т. А. с. 139866. Б. И. 1961, № 14, с. 55.
185. Тимонова М. А. и др. А. с. 155073. Б. И. 1963, № 11, с. 73.
186. Ахметов Т. Г. и др. А. с. 264374. Б. И. 1970, № 9, с. 25.
187. Авраменко В. Л. и др. А. с. 1214709. Б. И. 1986, № 8, с. 143.
188. Большаков Г. Ф. и др. А. с. 1232667. Б. И. 1986, № 19, с. 105.
189. Романов В. В. и др. А. с. 1224308. Б. И. 1986, № 14, с. 102.
190. Крыштоб В. И. и др. А. с. 1224318. Б. И. 1986, № 14, с. 104.
191. Бобровский С. А. и др. А. с. 224151. Б. И. 1968, № 25, с. 99.
192. Пирятинский А. Л. и др. А. с. 70297. Б. И. 1948, № 1, с. 11.
193. Леонидов Н. Б. и др. А. с. 1058560. Б. И. 1983, № 45.
194. Коган Ф. И. А. с. 96248. Б. И. 1953, № 11, с. 25.
195. Коган Ф. И. А. с. 165331. Б. И. 1964, № 18, с. 60.
196. Патрикеев В. В. и др. А. с. 192186. Б. И. 1967, № 5, с. 34.
197. Якоби В. А. и др. А. с. 262106. Б. И. 1970, № 6, с. 20.
198. Свито Ф. И. А. с. 158274. Б. И. 1963, № 21, с. 15.
199. Патрикеев В. В. и др. А. с. 318376. Б. И. 1971, № 32, с. 10.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Б. С. Секрет НСЕ.— М.: Профиздат, 1961.
2. Адамар Ж. Исследование психологии процесса изобретения в области математики.— М.: Советское радио, 1970.
3. Альтшуллер Г. С. Алгоритм изобретения.— М.: Московский рабочий, 1973.
4. Гильде В., Штарке К.— Д. Нужны идеи.— М.: Мир, 1973.
5. Де Боно Э. Рождение новой идеи.— М.: Прогресс, 1976.
6. Тринг М., Лейтуэйт Э. Как изобретать.— М.: Мир, 1980.
7. Джоунс Д. Изобретения Дедала.— М.: Мир, 1985.
8. Кедров Б. М. О творчестве в науке и технике.— М.: Молодая гвардия, 1987.
9. Изобретения и общество, «ИМПАКТ», № 3.— М.: Юнеско, Прогресс, 1988.

Наиболее распространенные справочники

1. Потапов В. М., Кочетова Э. К. Химическая информация. Где и как искать химику нужные сведения. Справочник.— М.: Химия, 1988.
2. Химическая энциклопедия. В 5 томах, т. 1.— М.: Советская энциклопедия, 1988.
3. Математический энциклопедический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1988.
4. Физический энциклопедический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1983.
5. Политехнический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1989.
6. Советский энциклопедический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1979.