

413801. с.к.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
К VI МЕНДЕЛЕЕВСКОМУ
СЪЕЗДУ

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ
ВЫПУСК ШЕСТОЙ

ОНТВУ. ИЗДАТЕЛЬСТВО „КОКС І ХЕМІЯ“

1 9 3 2

2-80

БЕСПЛАТНО



V.N. Karazin Kharkiv National University



00973876

4

Бібліографічний опис цього
видавання вміщено в «Літопису
Українського Друку», «Карт-
шовому репертуарі» та ін-
ших покажчиках Української
Книжкової Палати

Міськвіт № 2371.

Зам. 3669—5000

Здано до др. 11/VIII; $\frac{1}{16}$ рояльн. ф.=43 кгр. в 1000 аркуш.; підп. до ар 20-X

ІКЛД—УСРР. УНД. Газето-журнальна фабрика ім. В. Блакитного.

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ СЪЕЗДА

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„О ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА“

А. А. БАЛАНДИН

1. Основной проблемой катализа является избирательность (специфичность) каталитического действия. Выдвижение этой проблемы промышленной практикой. Задача гетерогенного катализа в промышленности второй пятилетки: серная кислота, аммиак, синтетический каучук, использование газов, пищевые и технические жиры, продукты фармацевтической и анилиноокрасочной промышленности, эфирные масла и т. д. До сих пор производится лишь эмпирическое использование специфичности каталитического действия. Отставание теории в этом коренном вопросе: необходимость ее разработки.

Можно ли подходить к решению вопроса об избирательности только на основании понятия о скорости реакции в различных направлениях?—Если бы нам была заранее дана полная теория, то это было бы возможно. Однако, сама теория строится на основе практики. Аналогия в постановке вопроса с соотношением между физической теорией атома и молекулы и химическими явлениями. Критика механического сведения. Критика точки зрения Оствальда

Для решения проблемы специфичности катализа должен быть привлечен широкий химический опыт, дающий указания на то, в каком направлении следует применять современные представления о природе химических сил и строения материи.

2. Катализ в своей основе есть химическое явление, понимаемое в том смысле, что здесь участвуют те же самые валентные электроны и силы перестановочного резонанса, что и в химических реакциях. В разных случаях катализа возможны все переходы, начиная от образования истинных химических соединений и кончая деформацией и поляризацией молекул.

Физические факторы, понимаемые в более узком смысле, играют в катализе также очень большую роль, но лишь регу-

лирующую и видоизменяющую основную химическую причину. Однако до сих пор теория почти исключительно рассматривала и объясняла эти физические факторы, почти не затрагивая вопроса об избирательности катализа.

3. В настоящее время подход к катализу происходит с трех сторон: со стороны физической химии, со стороны физики и со стороны химии. Необходимость единой теории, синтезирующей все три направления.

Физическая химия дает самый первоначальный подход; она рассматривает кинетику катализа и калодные свойства катализаторов. Однако уже этот первоначальный подход дает чрезвычайно важные результаты для техники, так как устанавливает правильный режим работы контактных аппаратов: влияние скорости пропускания, парциального и общего давления, температуры, скорости отравления и т. д.—в случаях когда катализаторы для данного процесса уже найдены.—Необходимость усиления кинетических работ по катализу в Союзе.

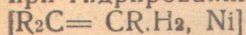
Характеристика современного состояния экспериментальных кинетических исследований по катализу вкратце может быть сформулирована таким образом, что все эти факторы подчиняются формулам Лангмюра для кинетики реакции на поверхностях и уравнению Аррениуса, которые на данной стадии развития исследования имеют почти всеобщее применение. Теоретические выводы из кинетических измерений: энергия активации, относительная продолжительность жизни молекулы на поверхности катализатора, адлинсация, промежуточные адсорбционные соединения и т. д.

4. Физические факторы. Адсорбция. Строение каталитических поверхностей. Активные центры. Передача энергии. Цепи. Подробный анализ физических факторов (см. доклад С. З. Рогинского).

5. Химические факторы в катализе. Старая теория промежуточных соединений. Недостаточность ее в общей форме: она не объясняет причин, а лишь описывает явление. Ее формальный характер. Взгляды Сабатье в отношении органического катализа дают более определенное решение. Классификация каталитических реакций: реакции гидрогенизации и дегидрогенизации, гидратации и дегидратации, окисления, расщепления кислот, хлорирования и т. д.—и ее объяснение по Сабатье. Катализатор обладает сродством к одной из простейших молекул, принимающих участие в реакции. Специфичность катализатора обусловлена специфичностью химического сродства: металлы образуют химические соединения с водородом, окиси Al_2O_3 , ThO_2 и др.)—с водой, катализаторы окисления с кислородом (переменное окисление и восстановление) и т. д.

Аналогичные, но адсорбционные точки зрения Банкрофта, Дозе и др.—Произвольность допущения адсорбции только

одной из реагирующих молекул. Взгляд Армстронга и Хилдича: при гидрировании образуется комплекс:



Реагировать могут только соприкасающиеся между собой атомы (Лангмюр). Старый спор о механизме реакций обменного разложения, его продолжение на современной почве—полемика между Шленком и Циглером. Является ли образование свободных радикалов первой стадией химической реакции?

6. Теория Поляньи о гетерогенном катализе, основанная на соображениях волновой механики. Значительное снижение энергии активации (активационного горба) при реакции молекул со свободными атомами, обладающими свободными валентностями. Поверхность катализатора имеет свободные валентности, что придает реакции на поверхности глубокую аналогию с механизмом реакции со свободными атомами. Каталитическое действие обусловлено теми же силами, что и химические процессы. Схема реакций обменного разложения на поверхностях.

Мультиплетная гипотеза или гипотеза групп активных центров. Ее непосредственная связь с теорией. Поляньи.

Ориентационные условия. Энергетические условия. Причина каталитического ускорения. Смешанные катализаторы и промоторы. Объединение химических и физических условий мультиплетной гипотезой.

Новые экспериментальные работы, для которых мультиплетная гипотеза послужила отправным пунктом за границей и в СССР.

Классификация каталитических реакций в органической химии.

7. Специфичность каталитического действия с этой точки зрения. Разногласия в объяснении дегидратационного и дегидрогенизационного катализа между теорией Тэйлора и мультиплетной гипотезой. Несостоятельность теории Тэйлора на примере гидролиза простых эфиров, изученном в нашей лаборатории.

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

“ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ ЦЕПНОЙ ТЕОРИИ”

АКАДЕМИК Н. Н. СЕМЕНОВ

1. Пути развития химической кинетики.

Химическое превращение, химическая реакция—есть главный предмет химии. Изучение различных свойств элементов и их соединений и в частности строение атомов и молекул дают в сущности для химии вспомогательный материал, облегчающий

главную задачу, задачу рационального управления химическим превращением.

Первый вопрос, который ставит себе химия при синтезе какого-либо нового вещества — это вопрос о том, из каких исходных веществ и при каких температурных и прочих условиях может быть получен интересующий нас продукт. Правила валентности, теория строения, с одной стороны, и химическая термодинамика с другой, дают при решении этого вопроса довольно сильное оружие в руки химика. Чем глубже и подробнее мы знаем свойства веществ и их строение, тем увереннее может действовать химия в своих синтезах.

Однако, может быть еще гораздо более важен второй вопрос связанный с химическим превращением особенно в промышленности. Это вопрос о скорости превращения и проценте выхода нужного продукта. Этот вопрос, вопрос химической динамики, по крайней мере на современном уровне наших знаний, не может быть решен на основе наших сведений о свойствах исходных веществ. Вопрос здесь упирается в отыскание новых динамических характеристик исходных веществ, т. е. тех свойств, которые проявляет вещество во время тех или иных своих превращений. А так как вся физика и физическая химия в основном шли по линии определения и объяснения статических характеристик веществ, то не мудрено, что в результате такой „статической“ природы всей нашей науки она оказалась беспомощной в создании теории динамики химического превращения.

При таком состоянии теории и одновременном напоре химической промышленности, последняя пошла по пути чистой и грубой эмпирики, по пути отыскания рецептуры, обеспечивающей надлежащую быстроту и хороший выход продукта, махнув рукой на теорию, которая не только не освещала новых путей, но не смогла даже объяснить отдельных блестящих результатов полученных промышленностью. Вряд ли мы можем согласиться с мнением, что в области химической динамики нет никаких общих законов и искать их бесполезно. Мы должны только помнить, что построение теории химической динамики связано с рядом глубоких перестроек в самой системе наших наук, приспособленных пока в основном для решения статических или в лучшем случае равновесных систем.

Итак мы полагаем, что создание учения о химической динамике есть одна из главнейших физико-химических задач нашего времени.

Первая задача на новом пути — это задача классификации реакций с точки зрения их кинетики.

Несмотря на громадный опыт химиков в области химических реакций, весь почти этот опыт оформлен в виде рецептуры, а не в виде подробных кинетических исследований. Поэтому он почти не может быть использован для той громадной класси-

фикационной работы, которую надо провести прежде чем удастся поставить вопрос о механизме протекания реакций и о рациональном управлении ею. К счастью, за последние 20 лет, особенно в результате работ школы Боденштейна, мы имеем значительный сдвиг и некоторое количество реакций действительно изучено так, как это нужно для кинетики. Разрыв между кинетикой, делающей сейчас лишь первые шаги, и остальной, далеко ушедшей вперед, химией до смешного велик. Такие реакции, как соединения $\text{H}_2 + \text{O}_2, \text{CO} - \text{O}_2, \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ и т.п., реакции которые были предметом химии на заре ее развития, т. е. 150 лет назад, именно эти простейшие реакции стоят сейчас в центре внимания научных работников в области кинетики. И самое интересное это то, что в этом втором туре химической науки удастся открыть массу новых свойств этих, казалось, интересных только для школьников, реакций.

Перед нами стоит колоссальная по масштабу задача — повторить весь столетний путь химии в кинетическом аспекте, при чем мы сейчас стоим в самом начале этого пути.

Классификация химических реакций с кинетической точки зрения предполагает существование общих кинетических закономерностей, лежащих в основе динамического поведения веществ, законов, которые, так сказать, возвышаются над индивидуальными свойствами различных реакций, являются общими если не для всех, то, по крайней мере, для очень больших классов реакций. Иначе говоря, предполагается, что в кинетике реакций имеет место то-же положение вещей, что и в классической физической химии и физике, где удалось отыскать ряд общих для всех веществ законов, связывающих между собой различные параметры системы (температура, концентрация и т. п.) В математическую формулировку этих законов входит также ряд констант (как теплоемкость, активность, постоянная Ван-Дер-Ваальса и т. п.) которые имеют различное значение для разных веществ. Через эти константы индивидуальные свойства веществ проникают в общие для разных веществ закономерности.

Итак, перед нами стоит задача нахождения общих кинетических закономерностей течения реакций. Мы уже упоминали, что статические свойства веществ недостаточны для построения хим. динамики. Мы должны найти эти новые динамические характеристики. Это значит, что привычные константы, как теплоемкость, растворимость, активность и прочее, недостаточны, это значит, мы должны характеризовать динамические процессы новыми динамическими константами.

Эта постановка вопроса не нова. В сущности, именно в этой форме вопрос о динамике реакций был поднят около пятидесяти лет назад величайшими гениями физико-химической науки — Вант-Гоффом и Аррениусом. Несмотря на совсем скудный то-

гда материал по скоростям химических реакций, они сумели здесь, как и в других вопросах, поставить вопрос на принципиальную научную высоту и дать формулировки новых общих законов, определивших на десятки лет работу следующих поколений физико-химиков. Были установлены классы моно- и бимолекулярных реакций, была установлена универсальная связь между скоростью реакции и температурой, согласно которой: $W = A e^{-\frac{E}{RT}}$, где R — газовая постоянная, T — абсолют. температура, а E — так. наз. энергия активации — величина, различная для разных реакций. Эта постоянная является первым примером тех динамических констант, о которых говорилось выше.

В случае бимолекулярных реакций скорость $W = k_1 p_1 p_2 e^{-\frac{E}{RT}}$ где p_1 и p_2 числа молекул в 1 об'еме первого и второго компонента реакции, а K_1 динамическая константа бимолекулярной реакции. В случае мономолекулярной реакции $W = k_2 p_1 e^{-\frac{E}{RT}}$ т. е. скорость реакции пропорциональна первой степени числа молекул. K_2 — динамическая константа мономолекулярной реакции.

Вант-Гофф и Аррениус главное свое внимание фиксировали на теории растворов, теории химического равновесия, теории строения и других вопросах химической статики и в гораздо меньшей степени занимались установлением основ химической динамики (в том смысле, какой мы придаем термину химической динамики сейчас).

Вероятно это обстоятельство, наряду с вообще большой спорностью вопроса, вызвало отставание в развитии химической кинетики в сравнении с бурным развитием тех других областей физической химии, основы которых были положены двумя великими учеными. Если оглянуться на пройденный за эти пятьдесят лет путь, то мы должны сказать, что за исключением самого последнего отрезка времени физико-химикам не удалось найти новых обобщенных законов кинетики, несмотря на ряд частных интересных результатов. Теоретические усилия были направлены главным образом к выяснению механизма, лежащего в основе указанных выше закономерностей, открытых пятьдесят лет назад. Между тем, с каждым годом становилось все более очевидным, что моно и бимолекулярные типы охватывают собой лишь очень узкий круг реакций, что большинство других реакций значительно более сложны.

Таким образом потребность в дальнейших обобщениях нарастала. Всего каких нибудь десять лет тому назад наметился и всего четыре года назад был реализован новый путь к этим дальнейшим обобщениям.

Цепная кинетика реакций является, как мне кажется, за эти пятьдесят лет вторым крупным шагом на пути развития кинет-

тической характеристики реакций. Представление о цепи реакций впервые появилось в 1913 году в работе Боденштейна¹⁾ в применении к фотохимической реакции образования HCl . На протяжении десяти лет оно изредка встречается (наприм. в работах Nernst'a, Göring'a, Kellermann'a и Weigert'a) попрежнему в области фотохимии.

В 1923 году Christiansen и Cramers в Институте Бора в Копенгагене впервые пытаются перенести цепные представления в область тепловых реакций с специальной задачей выяснения некоторых недоразумений с величиной константы. K_2 в мономолекулярной теории распада N_2O_5 . Эта в высшей степени интересная работа не вызвала однако отклика. Причина этого кроется в том, что новые представления были применены к старому материалу. Сила цепной теории заключается в ее организующей роли, собирающей воедино те реакции, которые явно отклоняются от простых моно и бимолекулярных законов. Работа же Christiansen'a и Cramers'a шла по линии тех сравнительно мало существенных усовершенствований, которые может ввести новая теория в область объяснений старых законов.

Значительно более существенную роль сыграла следующая работа Christiansen'a (1924 г.) посвященная цепному объяснению удивительных явлений отрицательного катализа в ряде окислительных реакций. Эта работа перебрала мост между новой теорией и давнишними и сравнительно успешными усилиями органиков (см., например, работы Bach'a, Engler'a, Moureau, Jarissen'a и др.) понять механизм окислительных реакций органических веществ с помощью учения о промежуточных соединениях.

Это направление цепной теории нашло отклик в 1927 году в работах Berkslium'a¹⁾ и в последнее время приобрело особый интерес в связи с работами Боденштейна и Haber'a.

В 1927 и 1928 г.г. в Ленинграде, Оксфорде и частично в Принстоне в США цепная теория была применена к изучению реакций, способных к воспламенению и взрыву.

Что самое важное—теория здесь шла рука об руку с новыми экспериментами, приводящими к открытию новых и объяснению старых давно забытых и совершенно непонятных явлений. Эти работы привели к количественным формулировкам новых цепных закономерностей, общих для целого большого класса явлений, они очертили ту область реакций, которая специфична для новых представлений. Они подняли широкий интерес к этой новой области реакций и вызвали к жизни в 1930, 31 и 32 г.г. широкую волну новых кинетических исследований. Поэтому мы склонны считать, что именно эти работы положили фундамент нового развития химической кинетики.

1) См. книгу Hinshelwood'a, Кинетика химич. реакций.

За прошедшие с этого времени три с половиной года накопилось около полутора сотен работ, связанных с цепной теорией. Для дальнейшего развития появилась существенная необходимость проанализировать и обобщить полученный материал. С этой целью написана эта книга.

Мне кажется, что из произведенного анализа удалось сделать несколько новых обобщений и таким образом пройти несколько дальше в вопросе о классификации реакций и отыскании новых общих для широкого круга химических превращений закономерностей.

2. Общие статистические обоснования цепной теории.

Известно, что кинетический смысл закона Вант-Гоффа-Аррениуса $W = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ заключаются в следующем.

Всякая молекула обладает известной устойчивостью. Эта относительная устойчивость молекулы мешает ей вступить в реакцию, хотя бы при этой реакции свободная энергия сильно уменьшилась. Для реакции необходимо, чтобы молекула обладала энергией, превышающей некоторую величину E . При этом относительная устойчивость молекулы преодолевается и она получает возможность реагировать. По закону Максвелла-Больцмана число молекул, обладающих энергией, превышающей E , будет составлять долю $e^{-\frac{E}{RT}}$. Эта доля молекул (так наз. активных молекул) реагирует. Отсюда и получается закон Вант-Гоффа-Аррениуса.

Обычно величина E измеряется несколькими десятками тысяч калорий. Средняя же энергия RT при $T=500^\circ$ абс. равна 1000. Таким образом $e^{-\frac{E}{RT}}$ по порядку величин очень мало: это величина порядка 10^{-10} — 10^{-20} . Мы видим таким образом, что существенную роль для реакции играет правый крайний фланг (хвост Максвелл-Больцмановского распределения, отвечающего очень большим значениям энергии молекул).

В отношении мономолекулярных реакций уже давно возникло некоторое недоразумение, которое и привело в 1923 году Христианзена и Крамерса к первой общей формулировке цепной теории.

Если $pe^{-\frac{E}{RT}}$ есть число активных молекул в 1 объеме, то скорость реакции должна быть пропорциональна этому числу $W = kpe^{-\frac{E}{RT}}$.

Итак за 1 времени W активных молекул разлагаются. Взамен этих израсходованных вследствие реакции активных молекул возникают (вследствие случайностей тепловых соударений более бедных энергией молекул) новые молекулы с энергией $> E$.

Таким образом реакция разрушает Максвелл-Больцмановское

распределение (в области больших энергий), а температурные толчки стремятся его восстановить.

Если реакция быстра, то тепловое движение уже не будет в состоянии восстановить распределение в хвосте М.—Б. кривой. Это обстоятельство вызовет уменьшение скорости реакций и изменение в ее законах. Скорость многих мономолекулярных реакций так велика, что теоретически мы должны были бы ожидать такого рода отклонения. Между тем опыт не давал такого эффекта, показывая нормальный ход реакции так, как будто бы М.—Б. распределение оставалось ненарушенным. Христианзен и Крамерс, желая понять этот парадокс, обратили впервые внимание на одну существенную ошибку в кинетическом толковании закона Вант-Гоффа-Аррениуса. Дело в том, что при каждой элементарной реакции выделяется энергия $E + Q$ (E — энергия активации, Q — тепловой эффект реакции). Эта энергия в первый момент заключена в двух-трех молекулах, являющихся продуктами одного элементарного превращения. Только после большого числа столкновений эта энергия вырабатывается и переходит в нагрев всего газа в целом.

Таким образом сама реакция создает в газе богатые энергией частицы и является на ряду с тепловыми соударениями источником пополнения запаса активных молекул. Если взамен каждой прореагировавшей активной молекулы сама реакция создает одну новую активную молекулу, то Максвелл-Больцмановское распределение будет сохраняться независимо от скорости реакции.

Таким путем Христианзену и Крамерсу удалось объяснить особенности поведения моно-молекулярных реакций. Однако очень скоро в результате работ Lindemann'a, Hinschelwoord'a, Tayler'a, Polanyi и других выяснилось, что особенности моно-молекулярных реакций могут быть объяснены другим путем без привлечения цепной теории. Вероятно вследствие этого работа Христианзена и Крамерса в течение 5 ти лет не получила отклика²⁾.

В конце своей статьи они вкратце указывают, что в том случае, когда в результате каждой элементарной реакции возникает за счет ее энергии более чем одна активная молекула, то количество активных молекул будет прогрессивно возрастать, а значит будет возрастать и скорость реакции.

Разовьем подробнее всю эту концепцию (см. Semenov, Nature, 1932). Наличие количество молекул с большой энергией обуславливается следующими четырьмя процессами:

1. Создание молекул с большой энергией путем столкновений между собой более медленных.
2. Уничтожение энергичных молекул в силу рассеяния ими

2) Только сейчас Рогинскому удалось наблюдать столь быстрые мономолекулярные реакции, которые не могут быть объяснены без цепной теории. Об этом будет речь в последней главе этой книги.

своей энергии из-за столкновений, связанных с передачей энергии.

3. Уничтожение быстрых молекул вследствие вступления их в реакцию.

4. Создание молекул исходных веществ с богатой энергией в результате реакции.

Пусть тепловое движение поставляет каждую секунду N частиц с энергией $> E$. Пусть время, в течение которого богатая энергией частица удерживает свою энергию от рассеяния, будет $\Delta\theta$. Пусть $\Delta\tau$ есть среднее время, которое проходит от появления активной частицы до вступления ее в реакцию. Пусть, наконец, концентрация активных частиц будет n . Каждая такая частица может исчезнуть либо вследствие реакции, либо вследствие рассеяния энергии. В таком случае среднее время ее жизни, независимо от того, каким способом она погибнет,

$$\text{будет } t = \frac{1}{\frac{1}{\Delta\theta} + \frac{1}{\Delta\tau}}$$

Все активные молекулы n , имеющиеся налицо в данный момент времени, исчезнут за время t . Отсюда, за единицу времени число погибших молекул будет: $\frac{n}{t} = n \left(\frac{1}{\Delta\theta} + \frac{1}{\Delta\tau} \right)$

Из них $\frac{n}{\Delta\tau}$ прореагирует и $\frac{n}{\Delta\theta}$ погибнет в результате рассеяния энергии. Итак $W = \frac{n}{\Delta\tau}$ Каждая реакция создает частицы, энергия коих $= Q + E$. Сами по себе эти частицы, будучи продуктами реакции, реагировать не могут. Однако, при соударении их с молекулой исходных веществ, они могут ей передать порцию энергии $> E$ и создать таким образом новую активную молекулу. Если ϵ , есть среднее число активных молекул, создаваемых в результате одной элементарной реакции (ϵ может быть как малой дробью, так и величиной > 1), то реакция будет каждую секунду поставлять $W\epsilon = \frac{n\epsilon}{\Delta\tau}$ активных частиц.

Итак общее число каждую секунду создаваемых активных частиц будет: $\frac{dn}{dt} = N + \frac{n}{\Delta\tau}\epsilon - n \left(\frac{1}{\Delta\tau} + \frac{1}{\Delta\theta} \right) = N - \frac{n}{\Delta\tau} \left(1 - \epsilon + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} \right)$.

Если реакции нет, т. е.

$$\Delta\tau = \infty, \text{ то } \frac{dn}{dt} = N - \frac{n}{\Delta\theta}$$

и в условиях теплового равновесия мы имеем $\frac{dn}{dt} = 0$ или $n_g = N\Delta\theta$; n_g есть число молекул с энергией $> E$ при наличии Максвелл-Больцмановского распределения, т. е. в первом

$-\frac{E}{RT}$ приближении $p_g = nI - \frac{E}{TR}$, где n есть общее число молекул в 1 об'еме.

Когда идет реакция, то дело меняется. Допустим, что величины N , $\Delta\tau$, $\Delta\theta$ и ϵ сами не зависят от скорости реакции W или, что то же, от концентрации n активных молекул. Тогда уравнение

$$\frac{dn}{dt} = N - \frac{n}{\Delta\tau} \left(1 - \epsilon + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} \right)$$

при увеличении t дает стационарное решение только в случае, когда $1 - \epsilon + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} > 0$.

Рассмотрим сначала этот случай, т. е. случай, когда $\epsilon < 1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}$

Полагая $\frac{dn}{dt} = 0$, имеем: $n =$

$$= \frac{N \Delta\tau}{1 - \epsilon + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}} = \frac{N \Delta\theta}{1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} - \epsilon \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau}} = \frac{N \Delta\theta}{1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} (1 - \epsilon)} = \frac{p_g}{1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} (1 - \epsilon)}$$

Мы видим, что при наличии реакции количество молекул, обладающих энергией $> E$, отличается от равновесного значения $n = p_g$

При этом, если $\epsilon < 1$, то $n < p_g$, иначе говоря, число молекул, богатых энергией, уменьшается в сравнении с равновесным количеством. Если же ϵ , будучи меньше $1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}$, оказывается все же больше 1, то $n > p_g$. Иначе говоря, в этом случае количество частиц, богатых энергией, будет больше, чем в случае теплового равновесия. Если ϵ очень близко к значению $1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}$, то величина $1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} (1 - \epsilon)$ будет близка к 0 и мы получим в хвосте Максвелл распределения колоссальные отклонения от равновесного распределения.

Скорость $W = \frac{n}{\Delta\tau}$, т. е.

$$W = \frac{N}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} - \epsilon} = \frac{\frac{N}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}}}{1 - \frac{\epsilon}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}}}$$

N есть число ежесекундно создаваемых тепловым движением активных молекул.

Величина $\frac{N}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}}$ означает ту долю активных молекул N , которая прореагирует (остальные $\frac{N}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}}$ погибнут вследствие рассеяния энергии).

Мы можем обозначить величину $\frac{N}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}}$ через p_0 ; очевидно p_0 означает то число элементарных реакций, которые возникают за I времени за счет термической активации. Мы будем называть p_0 числом первичных центров.

Скорость реакции $W = 1 \cdot \frac{p_0}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}} = \frac{p_0}{1 - \alpha}$; мы видим, что общее число элементарных реакций, происходящих за I времени, превышает число первичных реакций в $\frac{1}{1 - \alpha} = \nu$ раз. Иначе говоря, каждая элементарная реакция вызывает цепь вторичных реакций, причем количество вторичных реакций в цепи (длина цепи) равно ν .

Величина α , по определению, есть число активных молекул, создаваемых в результате любой (первичной или вторичной) элементарной реакции. Из этих α активных молекул $\frac{\alpha}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}}$ реагируют.

Отсюда α есть среднее число элементарных реакций, вызываемых каждой данной. Мы называем α вероятностью продолжения цепи. При этом, однако, надо помнить, что α может быть и больше 1 и потому термин „вероятность“ употребляется в данном случае условно.

Наконец, если $\alpha > 1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}$ или $\alpha > 1$, то стационарное состояние вообще невозможно, так как при этом $\frac{dn}{dt}$ все время будет > 0 . Иначе говоря, при этом число активных молекул будет непрерывно расти, независимо от величины N , p_0 и p_0 .

В этом случае необходимо наличие ничтожно малого числа активных молекул в начальный момент, чтобы затем реакция развивалась сама по себе исключительно за счет своих внутренних энергетических ресурсов. Соответственно и скорость реакции W будет расти до ∞

В случае стационарно текущей реакции, т. е. при условии $\alpha < 1$, ее скорость, будучи пропорциональной величине N или p_0 , существенным образом зависит от поставки тепловым движением начальных центров реакции, путем удачных соударений бедных энергией частиц. Если бы мы в некоторый момент времени t каким-либо образом, например, путем резкого охлаждения реагирующей смеси, привели величины N и p_0 к нулю, то реакция бы остановилась.

В случае автоускоряющейся реакции, когда $\alpha > 1$, прекращение в некоторый момент времени поставки начальных центров, конечно, не оказало бы практически никакого воздействия на автоускорение реакции.

Это ясно из уравнения:

$$\frac{\Delta \tau}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{N \Delta \tau}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}} - n \left(1 - \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\Delta \tau}{\Delta \theta}} \right) = p_0 \Delta \tau - n (1 - \alpha).$$

Если $\alpha < 1$, то при $p_0 = 0$ скорость реакции будет убывать до нуля. Если $\alpha > 1$, то и при $p_0 = 0$ реакция, раз начавшись, будет автоускоряться до ∞ .

Таким образом отклонения, которые вызывает реакция в Максвелл-Больцмановском распределении, могут стационарно поддерживаться лишь при условии непрерывной поставки начальных центров. Однако, такое заключение верно лишь при принятых нами предположениях о независимости величин N , $\Delta \theta$, w и ε от концентрации n активных молекул.

Строго говоря, такое допущение неверно и во всяком случае можно придумать такого рода механизм реакций, когда оно совершенно неверно.

Допустим, например, что активными центрами являются продукты диссоциации исходных веществ (например, атомы H в реакции $H_2 - O_2$). В таком случае время жизни таких активных молекул будет обратно пропорционально концентрации атомов H (т. к. уничтожение H происходит вследствие встречи двух атомов между собой). Итак $\Delta \theta = \frac{k}{n}$, где n — концентрация активных молекул.

Уравнение перепишется при этом так:

$$\frac{dn}{dt} = N - \frac{n}{\Delta \tau} \left(1 - \varepsilon + \frac{\Delta \tau}{k} n \right).$$

Допустим, что после того, как реакция пошла, мы прекращаем поставку начальных центров. Таким образом сводим N к нулю. Тогда, если $\varepsilon > 1$, то число n будет убывать до тех пор, пока величина $s = 1 - \varepsilon + \frac{\Delta \tau}{k} n$ не станет $= 0$. Дальнейшее

уменьшение n сделает $s < 0$, т. е. $\frac{dn}{dt} > 0$. Но и в таком случае число n опять начнет возрастать до тех пор, пока $1 - \varepsilon + \frac{\Delta\tau}{k}n$ не станет равным 0. При этом величина

$$1 + \frac{n\Delta\tau}{k} - \varepsilon = (1 - \alpha) \left(1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} \right) = 0, \text{ т. е. } \alpha = 1.$$

Таким образом в этом случае независимо от числа начальных центров сама реакция поддерживает определенное устойчивое отклонение от Максвелл-Больцмановского распределения. Это стационарное число активных молекул равно $n = \frac{(\varepsilon - 1)k}{\Delta\tau}$.

Мы можем, следовательно, допустить возможность стационарно протекающих реакций, зависящих от температуры, лишь постольку, поскольку от нее зависят величина $\Delta\theta^*$ и т. е. величины, определяющие рассеяние энергии. (Эта стационарная реакция может существовать потому, что величина α поддерживается при этом автоматически около значения $\alpha = 1$).

3. Связь между энергетикой и кинетикой реакции

Энергия активации E , определяющая относительную устойчивость реагирующих молекул, вообще говоря, не зависит от эффекта реакции, т. е. уменьшения свободной энергии системы при реакции. Термодинамическое понятие сродства отнюдь не определяет собой энергии активации E реакции, а значит и скорости реакции. Так будет в реакциях, где цепи не играют практически никакой роли.

Наоборот, в цепных реакциях именно эффект реакции — те порции энергии, которые выделяются при каждом химическом акте, определяют развитие цепи и таким образом влияют на скорость реакции.

Чем длиннее цепь, тем больше химическое сродство влияет на скорость реакции. И, наконец, в условиях $\alpha > 1$, т. е., когда скорость реакции автоматически ускоряется и начальные центры перестают играть существенную роль, — выделяющаяся при химическом процессе свободная энергия является основной силой, определяющей скорость превращения. Реакция черпает из своих внутренних энергетических ресурсов возможности развития.

Мы видели, что главной определяющей развитие цепи величиной является вероятность продолжения цепи $\alpha = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}}$

Величина α определяется свободной энергией, выделяющейся при химическом превращении. Поэтому скорость цепной реакции тем больше, чем больше ее энергетический эффект. Однако

в выражение для α входит вторая величина $\Delta\theta$, которая существеннейшим образом влияет на ход реакции. $\frac{1}{\Delta\theta}$ есть скорость выравнивания энергии. Это та скорость, с которой исчезают бесполезно для реакции активные молекулы. Если $\Delta\theta$ мало, то как бы ни было велико ϵ , длина цепи будет ничтожно мала.

ϵ всегда достаточно велико (близко к 1), но в том случае, когда $\Delta\theta$ очень мало, α также мало и цепь практически отсутствует.

И вот именно эта величина $\Delta\theta$ является той основной динамической константой, которая учитывает специфичность реакции в общих законах цепных реакций. В зависимости от того, в какой форме концентрируется энергия реакции, величина $\Delta\theta$ может иметь самые разнообразные значения. Если это кинетическая энергия, то она рассеивается крайне быстро, $\Delta\theta$ мало, α мало и цепей практически нет. Если это колебательная энергия или энергия электронного возбуждения, то $\Delta\theta$ имеет большую величину. Если это химическая энергия (энергия атомов и радикалов), $\Delta\theta$ еще больше. Наконец, самых больших значений $\Delta\theta$ достигает в том случае, когда энергия реакции запасается в очень неустойчивых, но все же определенных насыщенных химических соединениях (например, типа пероксидов), которые, спустя весьма значительное время, при благоприятных обстоятельствах освобождают запасенную в них энергию, чтобы вызвать за счет этой энергии новый акт химического превращения исходных веществ.

Мы можем таким образом сказать, что способность исходных веществ давать неустойчивые химические соединения на ряду с тепловым эффектом реакции являются величинами, определяющими длину цепи и скорость цепной реакции. Известно, что катализ во многих случаях связан со способностью катализаторов давать промежуточные неустойчивые соединения с исходными веществами. С другой стороны, некоторые химики (например, Ипатьев), склонны рассматривать катализатор, как „трансформатор химической энергии“. В свете цепной теории мы можем ясно формулировать эту мысль так: в известных случаях действие катализатора сводится к защите порций энергии, выделяющихся при элементарных актах химических реакций, от рассеивания путем образования промежуточных соединений, в результате чего увеличивается длина цепи и скорость реакции. С некоторыми другими видами действия катализатора на цепные реакции мы познакомимся ниже.

4. Несколько соображений о ложных равновесиях

Вопрос о связи между скоростями цепных реакций и учением о равновесиях в сущности совершенно не разработан

(имеется всего одна статья Семенова, далеко не полно рассматривающая этот вопрос).

Между тем ясно, что в свете цепной теории учение о равновесии должно измениться. Прежде всего мы должны констатировать, что вопрос о ложных равновесиях вновь приобретает актуальность (Боденштейн,).

Мы видели, что скорость цепной реакции выражается законом $W = \frac{p_0}{1 - \alpha}$. Если p_0 очень мало, то W может быть практически равно нулю. Однако, если в результате изменения в концентрации исходных веществ величина α переходит через значение $= 1$, то W сразу поднимается от 0 до очень большой величины. В дальнейшем изложении мы встретимся со многими примерами такого рода.

Так, пары фосфора и кислород, реагируют между собой с большой скоростью. Однако, как только концентрация кислорода уменьшается в результате реакции до некоторой величины, скорость реакции вдруг падает до 0. Вещества перестают реагировать между собой задолго до наступления равновесия.

Величина α , а, значит, и длина цепи очень чувствительны к значениям концентраций исходных веществ и их продуктов. И потому в условиях, когда длина цепи прямой реакции велика, длина цепи обратной реакции может быть очень мала. Поэтому во всяком случае не во всех цепных реакциях можно рассматривать их скорость, как разность прямой и обратной реакции.

Наоборот, теоретически мыслятся такие случаи, когда реакция идет только в одном направлении и, не доходя до равновесия, останавливается. Если в качестве исходных веществ взять продукты реакции, то обратная реакция также пойдет лишь в одном направлении и остановится, не доходя до равновесия.

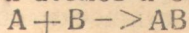
К сожалению, на практике изучен лишь один случай гомогенного равновесия цепной реакции—это образование и разложение фосгена. Полученные данные, как будто, говорят за то, что здесь имеет место простая классическая схема двух одновременно текущих (прямая и обратная) реакций. Хотя цепная теория и допускает такие случаи, но все же они для нее не типичны. Было бы очень интересно проверить еще раз равновесие фосгена с целью установления отклонений от классических законов.

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

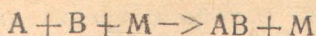
ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. Н. Теренин

1. Взаимодействие двух атомов и образование молекулы:



Тройное столкновение:



Вероятность передачи колебательной энергии

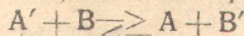
2. Диссоциация двуатомной молекулы в нормальном электронном состоянии при столкновении с частицей M, несущей кинетическую энергию:



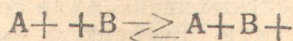
Вероятность передачи кинетической энергии

3. Реакции обмена:

а) Обмен энергии между атомами при столкновении:



б) Обмен электронами:



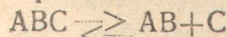
1380 с) Обмен атомами при реакции атома с двуатомной молекулой



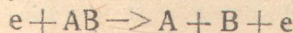
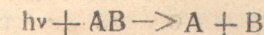
Вероятность процессов а, б, с,

Происхождение энергии активации

4. Мономолекулярная реакция и ее обращение:



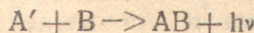
5. Перевод двуатомной молекулы в возбужденное электронное состояние и ее диссоциация действием излучения и электронных столкновений:



Вероятность этих процессов.

Преддиссоциация.

6. Реакция соединения возбужденных атомов с излучением энергии.



7. Реакции возбужденных атомов и молекул; передача энергии возбуждения при столкновении.

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

ХИМИЗАЦИЯ С. Х. И РОЛЬ ДЛЯ УРОЖАЙНОСТИ НА 2-Ю ПЯТИ-ЛЕТКУ.

АКАДЕМИК СОКОЛОВСКИЙ А. Н.

1. В с. х. производстве факторами, определяющими урожайность, являются факторы социально-экономические вместе с факторами природными (почва, климат, растения), факторы

организационные, агротехнические (удобрение, обработка, мелиорация, механизация, борьба с вредителями, использование полезных биологических факторов), при помощи коих изменяется как само растение, так и взаимоотношения его со средой и самая среда (почва, климат, биологические факторы.)

2. Все факторы с. х. производства и в частности растениеводческого цеха между собою теснейшим образом увязаны, изменение каждого из них изменяет и свойство всего комплекса; с другой стороны, действие каждого из факторов изменяет свой знак и потенциал в зависимости от изменения прочих элементов комплекса и их взаимодействия.

3. Всюду и везде все обозначенные факторы имеют свое действие, однако в каждом конкретном случае действие на урожай зависит от известных звеньев или сочетания звеньев, комплекс которых в первую очередь и должен стать объектом агротехнического воздействия. Изменение социально-экономических факторов решительным образом изменяет, как содержание агротехнического комплекса в социалистическом с. х. производстве, так и роль отдельных элементов его, повышая их значение в колоссальной мере сравнительно с тем, какое они имеют в капиталистическом производстве.

4. Химизация с. х. производства, как метод агротехники, в своем воздействии на урожайность теснейшим образом связывается как с общими экономическими условиями, так и прочими элементами агротехнического комплекса.

5. Химизация с. х. производства не старше капиталистического с. х. хозяйства, если иметь в виду применение искусственных удобрений.

6. Химизация земледелия является вместе с первыми шагами в области с. х. механики результатом стремления господствующих в с. х. групп поднять производительность земли, в связи с новыми перспективами, раскрывающимися перед с. х. вместе с развитием капитализма в промышленности, роста спроса на с. х. сырье и пищевые продукты для городского и фабричного населения.

(“Только внедрение капитализма в с. х. превращает земледелие из чисто механически наследуемых методов менее развитой части общества, в сознательное применение агрономии” (Маркс).

7. В связи с этим, сначала робкие и разрозненные попытки установления факторов, определяющих растительную продукцию — урожай и его качество, — к началу 19 столетия устанавливаются настолько, что дают 2 основных открытия, с которыми собственно и начинается научное земледелие, коим датируется и начало физиологии растений, как науки — открытие явления ассимиляции („Питание из воздуха“), утверждение теории минерального питания растений („Питание из почвы“).

8. Явление роста растений, образование массы урожая, благодаря этим открытиям, выступает, как своеобразное диалектическое единство, неразрывно между собою связанных, но противоположно направленных процессов.

Однако, в течение ряда десятилетий это положение оставалось мало освещенным в теории и совершенно не использованным в практике в силу причин социально-экономических, господства крупного финансового и промышленного капитала, заинтересованного в сбыте искусственных удобрений; мало того, взяты под обстрел все иные способы поднимать производительность почв, — известкование, навоз, улучшение физических свойств почвы, структуры и проч. Равным образом встречали оппозицию новые искусственные удобрения, игнорировалась динамическая сущность явлений плодородия почв.

9. В царской России история применения минеральных удобрений в значительной мере повторяет картину, имевшую место на Западе; и здесь применение минеральных удобрений, известно как и развитие самой с. х. науки, не старше 1861 г. так как капиталистическое хозяйство, как массовое явление начинается лишь с этого времени.

С первым расцветом с. х. наук в России связаны теснейшим образом и первые шаги химизации с. х. в которых активное участие принимал Менделеев.

10 а) Роль химизации при капиталистическом строе и при социализме диаметрально противоположна, потому что только при социализме вместо эксплуатации человека начинается настоящее использование сил природы, не усложненное социальным гнетом и только здесь, при устранении противоположности между городом и деревней, происходит соединение с. х.-ва и индустрии в единое народное социалистическое хозяйство, и поэтому только здесь химизация не противопоставляется всему комплексу агротехнических мероприятий, а теснейшим образом с ним связывается.

б) Отпадает формалистическое и неправильное по существу деление удобрений на прямые и косвенные.

в) Приобретает большое значение для повышения урожайности полей, наряду с искусственным удобрением, полное использование местных ресурсов (фекалий, сточных вод, отходов городских и промышленных).

г) Приобретает особое значение проблема управления почвенным процессом, с которым связана и динамика с. х. режима биологии почвы, и доля вносимых питательных веществ.

11. Задача химизации в социалистическом с. х. производство устойчивые против невзгод, прогрессивно повышающиеся урожаи путем наивыгоднейшего сочетания с другими агротехническими и организационными мероприятиями, с наименьшей затратой сил и средств и в наиболее короткие сроки, с наи-

большей гибкостью маневрирования всех работ с наибольшей оплатой каждого внесенного центнера удобрений, обеспечив в то же время путем развертывания химической промышленности укрепление обороноспособности страны Советов.

12. В связи с этим мероприятия по химизации должны быть тесно увязаны:

а) с механизацией с. х. как в отношении механизации внесения туков, так и улучшения химическими способами свойств почв, как условия, облегчающего механизирование обработки их.

б) мелиорацией (гидротехнической и агрономической) в соответствующих случаях, когда избыток их, недостаток воды или неблагоприятные физические свойства, создавая неподходящие для жизни растения условия, не дают возможности проявиться действию удобрений.

в) с селекцией, которая должна дать сорта, при прочих положительных свойствах (урожайность, устойчивость против засухи и всяких повреждений, хорошие качества), достаточно хорошо реагирующие на удобрения.

г) с динамикой роста и развития растений.

д) с севооборотом и другими организационными и агротехническими мероприятиями.

с) увязка с технологией и достаточно быстрая проверка.

13. В связи с требованием поставить применение удобрений в условия наибольшей эффективности их и ввиду того, что социалистическое с. х. производство чрезвычайно увеличивает ассортимент возделываемых у нас растений, должны быть произведены:

а) коренной пересмотр конкретной потребности в питательных веществах растений на разной стадии развития и различных природных и хозяйственных условиях, ликвидация „уравниловки“ в этом отношении, выяснение специфических потребностей отдельных растений в питательных веществах, их набор, соотношения формы соединений и преломление их действия в разных природных, почвенных метеорологических условиях.

б) Изыскания путей регулирования с помощью удобрений качества с. х. продукции (технологические, кормовые диетические свойства).

в) В виду единства растения, как организма, и тесной и неразрывной взаимосвязи процессов, в нем происходящих, совершенно очевидно представляется необходимость выяснения динамики действия удобрений на урожайность с увязкой прочими факторами: влияние света различной длины волн разной продолжительности, интенсивности освещения, явления фото-периодизма, температурное воздействие, яровизация, действие электро-магнитных факторов и т. д.)

14. Вместе с выявлением агрономических свойств почв должно быть:

а) Уточнено выявление специфичности реакций на удобрения почв различных районов как природных, так и спец. районов производства.

б) Проведено районирование удобрений применительно к условиям специализированного и механизированного хозяйства.

в) Разработан более совершенно способ для выявления потребности в удобрениях для почв различных генетических и культурных типов и вариантов под различные растения в разных условиях специализированного хозяйства.

15. Имея в виду условия транспорта и интересы с. х. производства, должно быть произведено районирование сырьевых ресурсов для удобрения, с полным использованием местных ресурсов (фосфорит, гипс, известь и т. д. Силикаты и отбросы силикатного производства и т. д.).

16. Использование минеральных удобрений не снимает с очереди вопроса о рациональном использовании внутренних ресурсов почв, тесно связанного с динамикой физико-химического режима почв.

17. Вместе с настойчивым продвижением в практику силикатного калия, должно быть обращено должное внимание также и на местные источники его (силикатный калий, глауконит, отбросы цементного производства и проч.).

18. Условия социалистического с. х. создают на 2-ю пятилетку все предпосылки для резкого увеличения потребности в удобрениях и повышения их эффективности в связи с ростом организованности с. х. производства, применения механизации, улучшенных сортов растений и четкого применения всех элементов агротехнического комплекса мероприятий.

19. Проводя решительный пересмотр основных элементов агротехнической политики, борясь как с тенденциями пришедшими к нам из капиталистической практики, так и с правоопортунистической недоценкой минеральных удобрений, в тесной увязке с бурным развертыванием химической промышленности, давая им четкие заказы, мы создадим путем химизации мощный рычаг для резкого повышения урожайности на 2-ю пятилетку.

Пленум совяда

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ „ХИМИЗАЦИЯ МЕТАЛЛУРГИИ“

Е. И. ОРЛОВ

I. Металлургические процессы вообще (выплавка чугуна в доменной печи, ватержакетный процесс получения купферштейн-

на, передел чугуна в сталь в мартеновских печах, бессемеровских и томассовских конверторах, передел куперфлтейна на медь и т. д.) представляет собою сложнейшие химические реакции, собственно совокупность химических реакций, главным образом относящихся к равновесиям фаз: газообразной и твердой, жидкой и твердой, двух жидких и газообразных. Примеры из доменного процесса.

II. Зависимость скорости химических реакций от исходных материалов, их качества, подготовки и температур, при которых происходят реакции. Примеры из области черной металлургии.

III. Тщательная подготовка сырых исходных материалов обуславливает производительность доменной печи, качество выплавляемого чугуна и возможность работы воздуходувок при меньшем атмосферном давлении с большой подачей воздуха для дутья.

IV. Требования к исходным сырым материалам:

а) к коксу, исходному топливному и отчасти восстановительному материалу в доменной печи: наименьшие количества влажности, зольности и содержания серы.

Сравнение южных коксов СССР с иностранными.

Пористость кокса и его крепость.

Качественные требования к коксу по содержанию золы и серы—обязывают обратить внимание на обогащение угля, идущего для коксования. Чем компенсируется обогащение угля. Отбросы. Углистые колчеданы. Установки для сухого тушения кокса. Очистка коксовальных газов от серы и утилизация этой серы.

б) подготовка руд, обогащение их, агломерация мелкой пылевидной руды. Крупность кусков руды, идущей в доменную печь.

в) подготовка известняка, как флюса (плавня), крупность кусков.

г) Дутье.

V. Передел чугуна на сталь вообще: в мартеновских печах бессемеровских и томассовских конверторах.

В мартеновских печах: от химии зависит качество металла, от тепловой энергетики печи количество металла.

Четыре основных момента определяют мощность мартена.

1. Дымовая тяга, 2. подача газа (нефти) в печь, 3. подача воздуха в печь, 4. газовый пролет (в головках печи).

Мартеновская печь или томассовский конвертор для передела чугуна, выплавляемого из руд, содержащих фосфор (пример—керченские руды). Преимущества того и другого способа. Фосфористый шлак, получаемый в мартеновских печах и в томассовских конверторах. Умирание томассовского процесса за границей (Германия).

VI. Отходы доменной плавки и коксования: доменный и коксовальный газ. Утилизация их, колошниковая пыль—брикетирование ее, доменные шлаки, применение их.

VII. Новые течения в черной металлургии.

1. Губчатое железо. Значение его. Исходные материалы для его получения. Колчеданные огарки.

2. Рациональное использование комплексных железных руд, содержащих ванадий (Керченские руды).

3. Уральские титано-магнетиты, содержащие также ванадий

4. Хатилевские, а также Кавказские бурые железняки, содержащие никкель и хром.

5. Получение редких элементов вольфрама и молибдена из Забайкальских руд.

VII. К вопросу о применении в доменной плавке обогащенного кислородом дутья (предложение Чекина Н. А.). История этого вопроса в Зап. Европе и Америке. Пробы на опытной установке в Черноречьи.

IV. Об огнеупорах для металлургических печей. Качество их и обращение с ними.

X. Об утилизации керченских природных газов в металлургии.

XI. Общая обстановка на металлургических заводах для успешности работы.

Пленум съезда

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ“

Н. М. ФЕДОРОВСКИЙ

Москва И. П. М.

1. Применяемые методы изучения минерального сырья и практические задачи, стоящие перед социалистической промышленностью СССР и, в частности, перед второй пятилеткой.

2. Необходимость применения новых методов и подходов в изучении минерального сырья.

3. Важность разрешения минералогических и геохимических проблем для исследования минерального сырья.

4. Значение изучения строения вещества и всестороннего выявления физических, физико-химических и химических свойств минерального сырья для новых путей технологической его переработки и расширения областей применения.

5. Рентгеновские методы структурного анализа сырья. Рентгенограммы кристаллов кварца и их значение.

6. Изучение структуры минералов при помощи спектров поглощения в инфро-красной части и эффекта Рамана.

7. Термические методы анализа. Пирометры Курнакова, Лешателье и др. Данные термического анализа, и технологические процессы переработки.

8. Физико-химические методы изучения сырья. Результаты применения физико-химических методов в промышленности минерального сырья. Флотационные процессы, как процессы физико-химические.

9. Изучение механических свойств минералов, как основы для механического обогащения, и новых методов сухого обогащения, Новые методы размола и дробления, как основного звена дальнейшей переработки многих видов минерального сырья.

10. Химические свойства минерального сырья и использование их в химической промышленности.

11. Искусственное получение минералов и горных пород. Вопросы синтеза.

12. Высокие температуры и высокие давления и значение исследований в этой области для технологии минерального сырья.

13. Необходимость выработки стандартов на сырье и особенно стандартных методов испытания.

14. Новые пути элементарного и рационального анализа минерального сырья. Значение данных рационального анализа в технологических процессах переработки.

15. Комплексный метод изучения минерального сырья.

Колонна природы химической связи

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СРОДСТВА“.

Я. К. СЫРКИН.

1. Электрическая природа химических сил. Трактровка молекул как совокупности плюс и минус зарядов. Критерии полярности. Коссель-Франк. Выражение для потенциала молекулы, будучи разложено в ряд, дает члены с последовательным возрастанием электросимметрии. Потенциалы диполей, квадруполь и т. д. Диполь в постоянном электрич. поле. Нечувствительность квадруполь к однородному электрич. полю. Связь с макроскопической диэлектрической константой дает суммарную асимметрию электронной смещаемости—атомно ионной и дипольной ориентации. Вариация условия опыта для определения отдельных слагаемых этой суммы. Оценка атомной, электронной и дипольной поляризации.

Поляризация смещения электронов как мера „твердости“. Трактровка интрамолекулярного взаимодействия. Взаимное ин-

дуцирование диполей в молекуле. Существенные части расчета потенциала ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь.

Порядок величины поляризации. Деформация иона в свободном и связанном виде. Дополнительная поляризуемость. Трудности связанные с определением поляризуемости в молекуле.

Электроны обуславливающие связь и остальные электроны с тем же главным квантовым числом.

II. Молекулярные модели и поляризации. Треугольные и пирамидальные структуры. Вопрос о тетраэдрических моделях. Искажение тетраэдров в случае некоторых молекул типа AX_4 . Искажение и размеры ионов. Поляризуемость центрального и наружных атомов молекул.

Проблема систематики опытного материала о дипольных моментах. Закономерности гомологических рядов. Вопрос о носителях моментов. Группы и радикалы. Химические связи, как носители моментов. Влияние введения новых групп и взаимной индуцируемости на искажение моментов химических связей. Знаки зарядов групп.

Необходимость учета углов валентности при расчете моментов. Углы валентности их деформация. Оптические данные.

Роль свободного вращения. Влияние температуры на средний молекулярный момент. Цис и транс соединения, мезо и активная форма и дипольные моменты.

Ассоциация и полимеризация молекул и дипольные моменты.

III. Недостаточность и ошибочность сведения вопроса о природе химической связи только к Кулоновскому взаимодействию. Точка зрения волновой механики. Кулоновский фактор и фактор перестановки (Austausch). Недостаточность критерия стабильности в электростатической картине химической связи. Отсутствия понятия „насыщения“. Предпосылки электростатической трактовки, отрыв электрона, сродство к электро-отрицательным атомам, к электрону. Постановка вопроса и принцип расчета взаимодействия в волновой механике. Энергия решетки в электростатической теории и в волновой механике. Экранирование ядра.

Проблема единой теории химической связи.

Колонна катализа

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ“. ГЕТЕРОГЕННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ.

О. И. ЛЕЙПУНСКИЙ.

I. Роль поверхности в подготовке процесса конденсации
Передача энергии от частицы к поверхности. Поведение адсор-

бированных атомов на поверхности. Уравнение состояния адсорбированного газа. Переход адсорбции в конденсацию.

2. Критические условия конденсации.
3. Механизм и кинетика процесса конденсации.
4. Строение конденсированных пленок.

Колонна химической аппаратуры и материалов

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ“.

Н. ИЗГАРЫШЕВ.

Сущность коррозии металлов. Особенная сложность и разнообразие явлений коррозии химической аппаратуры.

Индивидуализм влияний химических реагентов. Своеобразное влияние анионов и катионов на скорость химических процессов растворения.

Виды коррозии и учет скорости разрушения металлов. Большая роль легких сплавов и особенное значение для них местной точечной и интеркристаллической коррозии.

Электрохимическая теория коррозии. Микропары. Пособники коррозии. Значение электропроводности, перенапряжение водорода и разности потенциалов в микроэлементах. Формула скорости коррозии металла. Недостатки электрохимической теории.

Применение квантовой механики для объяснения коррозии. Понижение процессов коррозии в схеме гетерогенных реакций.

„Новая электрохимическая теория Эванса, или теория инородных микроэлементов и ее критика Маасом и Либрейхом.

Необходимость дальнейшего углубления научной работы в области коррозии, как необходимая предпосылка успешной борьбы с коррозией.

Колонна органического сырья

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГАЗЫ И НЕФТЬ, КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ХИМПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. В. ЧЕЛИНЦЕВ
ГИНИ

1. Благодаря изучению процессов крекирования, пирогазификации и конверсии газов, естественные газы, как и газы, получаемые при крекинге нефтей и при коксовании углей, могут быть в настоящее время технически использованы для получения и

них простейших алкоholes, окисей, кислот и разных сложных эфиров, как полупродуктов и растворителей в химпромышленности.

2. Осуществляющееся в настоящее время в технике прямое хлорирование метана и его гомологов может дать разные хлориды, ценные, как химпродукты для целей разных применений и как полупродукты для получения различных химикалий, удачно разрешая вместе с тем и вопрос об утилизации, хлора, остающегося от получения каустической соды электролизом.

3. Процессы окисления углеводородов — метана и его гомологов, находящиеся еще в стадии разработки, обещают дать технике различные карбонильные и карбоксильные продукты, начиная с формальдегида и кончая разными кислотами и их более сложными производными.

4. Общая картина превращений газов, составленная в САСШ и разосланная по промышленным предприятиям Америки, должна стать общеизвестной общераспространенной у нас, и наша промышленность должна скорее и в максимальной степени использовать все полученные результаты в этой области и приумножить их своими собственными изысканиями.

5. Нефть, особенно путем крекирования в паровой фазе, открывает перед промышленностью широчайшее поле для получения различных oleфинов, особенно — реакционно-способных и поэтому пригодных для химической переработки, а также и диолефинов, нужных для промышленности синтетического каучука.

6. Обработка нефтей, как путем глубокого крекинга, так и путем пиролиза, ведет также к ароматизации нефтей, могущей дать основу для широкого использования нефтяных продуктов для красок, специальных веществ, дезинфицирующих веществ и для фотографических и лекарственных препаратов.

7. Новые попытки подойти новыми путями к окислению высоко-молекулярных нефтяных углеводородов должны дать промышленности кислоты для мыловарения и вообще для замены высоко-молекулярных кислот из жиров, нужных для питания.

8. Круг технического использования нефтей еще не вполне охвачен научно-исследовательскими работами; не исключена возможность, напр., перехода от нефтей к техническому получению из них терпенов и др. соединений, и если в области нефтей уже сделан целый ряд достижений, которые необходимо технически теперь же использовать, то, с другой стороны, — необходимо также максимальное усиление и дальнейшего исследования разных областей химической переработки нефти, как это подчеркнуло в своих тезисах на вторую пятилетку наше высшее научно-исследовательское учреждение по нефти — ГИПИ.

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ“

П. ШОРЫГИН

Специфические трудности, встречающиеся при изучении высокомолекулярных соединений: нахождение в природе в сложных смесях, трудность изолирования в химически чистом виде, коллоидальные свойства растворов, невозможность прямого определения молекулярного веса обычными физико-химическими методами и т. п.

Новейшие методы исследования: рентгенокопия, ультрацентрифугальный метод, определение молекулярного веса по вязкости растворов, получение высокомолекулярных веществ полимеризации низкомолекулярных и изучение механизма полимеризации и образовавшихся продуктов и др. Главнейшие результаты этих исследований.

Современные теории строения природных и синтетических высокомолекулярных веществ. Роль главного и остаточного сродства при образовании частиц высокомолекулярных веществ; неприменимость к ним обычного представления о молекулярных весах. Мицеллярные теории: теория простых элементарных молекул Гесса и др. и теория ассоциирования нитевидных молекул К. Мейера и Марка. Теория чрезвычайно длинных нитевидных молекул Штаудингера.

Строение каучука, продуктов полимеризации ненасыщенных углеводородов, спиртов, альдегидов, лактонов, высших углеводов (крахмала, целлюлозы, гемицеллюлоз), пектиновых веществ, лигнина, белковых веществ и др.

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОКСО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ ДОНБАСА“

КАЗАЧКОВ Л. И.

Харьков, Углекимический Институт Кокса

1. Вода в условиях Донбасса есть фактор, который может ставить предел дальнейшему расширению существующих производств и постройке новых фабрик и заводов.

Потребность воды, для технических, хозяйственных и агрикультурных надобностей может удовлетвориться в полной мере

только водами поверхностными, так как подземных вод мало, они дороги и местами имеют очень высокую жесткость.

Поверхностные же воды загрязнены отбросами фабрик и заводов, а также густо населенными неканализованными поселками.

Такая вода может служить источником кишечных заболеваний, почему ее необходимо хлорировать; при хлорировании же питьевых вод они получают отвратительный запах хлор фенолов от соединения даже миллионных долей фенола с хлором.

Особенно неприятен этот запах при нагревании воды (в горячей пище).

2. Так как река С.-Донец и ее притоки впитывают в себя почти все речные талые и дренажные воды Днябасса для оздоровления рек необходима борьба с загрязнителями как хозяйственными, так и производственными.

Загрязнители в основном состоят из 2-х групп веществ:

- а) вещества взвешенные и
- б) вещества растворимые в воде.

К первой группе веществ относятся: угольный шлам из углемоек, известковый шлам с аммоколони, мел с производства сульфата аммония из гипса, смолы и масла с коксохимзаводов и т.д.

К второй группе веществ относятся все растворимые вещества как способные, так и не способные минерализоваться в аэробных условиях.

3. Борьба с загрязнителями, приведенными выше, может идти по линии:

а) принятия ряда профилактических мер на самом производстве, как то герметизация аппаратуры, борьба с потерями, рационализация разлива и хранения и жесткая экономия воды.

б) меры для задержания веществ взвешенных — устройство отстойников, кристаллизаторов, жирословок и др. приспособлений.

в) меры по возврату осветленных сточных вод обратно на производство.

г) меры по извлечению из сточных вод загрязнителей растворенных, представляющих одновременно и экономическую ценность — фенолов, пиридинов и др.

Фенол является одним из наиболее тяжелых загрязнителей, борьба с фенолом ведется во всем мире. В Германии борьба осуществляется как на заводских установках, так и государственными мерами — устройством канала для спуска всех сточных вод в море.

В нашем Союзе Научно-исследовательские Институты имеют уже определенные достижения: так кроме старого бензольного метода, который имеет ряд недостатков, предложены так же и новые методы (ВУХИН) — экстрагирование бензол-хинолином и абсорбирование болотной рудой.

Недостатки старого бензольного метода извлечения фенолов из сточных вод — большая потребность в бензоле, потери и за-

грязнения его, потребность в едком натре и его регенерация, дороговизна установки и в постройке (порядка 250 т. р.) и в эксплуатации.

Экстрагирование бензол-хинолином (отброс фенольного завода) дает до 96—98% дефеноляции при употреблении 20% бензола по объему сточной жидкости; работа идет на холоду, регенерирование феноксида производится слабым (1%) NaOH и ряд др. преимуществ.

Абсорбирование фенолов болотной рудой дает до 90% и выше извлечения фенолов; регенерация руды производится весьма легко горячим паром.

Кроме того, УХИН'ом был проведен метод Копперса по выдуванию фенолов из сточных вод горячим воздухом или паром с улавливанием фенолов едким натром.

На основании работ УХИН'а спроектированы 2 полузаводские установки для постройки на ХОК'у и 1 установка для постройки на Рубежанском химзаводе; из этих установок одна по работе бензолхинолином (или чистым бензолом); установка будет построена на ХОК'у впереди Амм'отделения так, чтобы бензол не терялся, а уходил с газами на бензолные скруббера.

Вторая установка по методу Копперса—выдуванию фенолов—будет построена на ХОК'у тоже при амм'отделении; при чем на колонну Копперса пойдет отработанная амвода с паровой части колонны; здесь из этой воды отгонится фенол, а вода с соевым аммиаком пойдет на известковую часть аммколонны.

Указанные две установки для постройки на ХОК'у имеют каждая производительность 1—2 м³. час.

На Рубежанском Хим'заводе спроектирована Анилпроектом также установка для работы по методу Копперса. Кроме обесфеноливающих установок на коксо-химзаводах должны быть построены так же и биологические станции для доведения фенола до нуля и окончательной очистки сточ'вод.

Такие установки работают в Америке и Германии, дают хорошие результаты, но требуют большого расхода воздуха и тем больше, чем фенолов больше. Вот почему, на фильтры выгоднее пускать уже обедненную фенольную воду. Для биологической установки требуется добавление к фенольным водам, вод фекальных и затем аэрация.

Аэрация может быть проведена или на аэрофильтрах с продуванием воздуха или на полунагруженных вращающихся фильтрах, где вместо дутья воздуха применяется вращение фильтра. Кроме того к биологическим фильтрам может быть отнесена также почвенная фильтрация, с тем или другим распределением жидкости по поверхности (желоба дождевания).

Итак комплекс всех мероприятий по линии очистки сточных вод коксохим'заводов, мероприятий обеспечивающих спуск очи-

ценных сточных вод с заводов и улавливания ценных потерь производства будет заключаться:

1. в осветлении, охлаждении и нейтрализации сточных вод,
2. в извлечении из сточных вод фенолов и пиридинов и
3. в биологической очистке остаточных (неиспользованных) сточных вод.

Все указанные мероприятия должны проводиться в полном контакте с районной очисткой, с районными очистными сооружениями, которые будут обслуживать и промышленные и бытовые стоки всего данного района.

Колонна химизации социалистического земледелия

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

ТЕХНОЛОГИЯ И АГРОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ.

ЛОГВИНОВ Ю. В.
и ДРАГУНОВ С. С.

Технологич. и Агрохимич. Отделы Н. И. У.

1. Значение органического вещества и органо-минеральных удобрений.

В условиях социалистической реконструкции сельского хозяйства СССР органические и органо-минеральные удобрения приобретают первостепенное значение. Внедрение технических культур, хлопок, чай, лен и др. тем более возможность внедрения монокультуры требует широко поставленных мероприятий по обогащению почв органическим веществом.

При специализации крупных социалистических хозяйств во многих случаях не будет хватать навозного удобрения и поэтому вопрос приготовления искусственных органо-минеральных туков приобретает актуальное значение. С этой целью могут и должны быть использованы громадные залежи торфов СССР для приготовления этих туков в возможно широком масштабе, в условиях планового социалистического крупного хозяйства.

2. Органическое вещество почвы в жизни культурных растений имеет большое значение, улучшая как физические, так и химико-биологические свойства почв.

3. Минеральные удобрения без достаточной заправки почв органическим веществом на легких безструктурных почвах, под некоторые растения, иногда не дают большого эффекта.

4. Органическое вещество почвы является субстратом для микроорганизмов, имеющих громадное значение в вопросах жизни почвы и питания растений.

5. Необходимо строго различать и учитывать какие именно органические вещества вносятся в почву в составе данного органического удобрения, так как клетчатка, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, битумы, гуминовые кислоты, далеко не равноценны в сельскохозяйственном отношении. Их дальнейшая судьба в почве и удобрительное значение весьма различны.

Методика лабораторного исследования и разделения торфов на составные компоненты.

1. Методы определения и выделения гуминовых кислот (гумусовая, гематомилановая, сульфо-кислоты).

2. Методы определения форм азота. Определение аммиачного, амидного, аминного и остаточного азота.

III. Технологические методы приготовления органо-минеральных туков.

1. Необходима всесторонняя оценка сырья пригодного для приготовления органо-минеральных туков.

2. Верховые торфа малоразложившиеся требуют щелочной обработки, с целью извлечения гуминовых кислот.

Хорошо разложившиеся верховые торфа используются без предварительной обработки.

3. Использование низинных луговых торфов.

4. Получение препаратов удобрений при насыщении газообразным аммиаком различных органических веществ при повышенной температуре.

5. Весьма большой интерес, как указывалось, представляет использование на удобрение бурых углей. Не меньший интерес с этой точки зрения представляют сапропелиты.

6. При воздействии азотной кислоты на гуминовые кислоты получают нитрогуминовые кислоты, представляющие особый интерес, как с технологической, так и агрономической точки зрения.

VI. Оценка органо-минеральных туков с химической точки зрения.

1. Новые органо-минеральные туки из торфа, приготовленные Технологическим отделом НИУ, несут в себе два заряда—минеральные удобрения и органическое вещество, роль которого в вопросах земледелия, как было указано, очень значительна.

2. Гумат аммония в вегетационном опыте, внесенный на калифосфатном фоне удвоил урожай овса.

3. Гумфос внесенный по азоту в вегетационном опыте дает наибольшую прибавку на фоне калия, в этом случае урожай по гумфосу равен урожаю по полному минеральному. Азот и фосфор гумфоса усваиваются растением также хорошо, как минеральные удобрения.

4. Под влиянием гуматов уменьшается дисперсность почвы, особенно заметно на глинистой почве—гуматы коагулируют коллоиды почвы.

5. Гуматы способствуют переходу в раствор фосфорной кислоты фосфатов железа и алюминия, а также, вероятно и др. трудно раствор. фосфатов.

IV. Перспектива применения органо-минеральных удобрений.

1. Гуматы, обогащающие органическим веществом бедные и лесовидные почвы, создают лучшие условия на них, для использования минеральных удобрений и роста хлопчатника и дадут возможность освоения новых земель под хлопок.

2. Гуматы, стабилизируя реакцию почвы и концентрацию почвенного раствора, создают условия для хорошего роста льна (и других прядильных) и дадут возможность продуктивно использовать в этом случае соликамские калийные соли.

3. Гуматы при ежегодном внесении их, обогащая почву органическим веществом, будут способствовать превращению легких безструктурных почв в почвы с хорошими условиями для роста всех культурных растений.

4. Гуматы, способствуя росту к развитию азотобактера будут обогащать почву азотом и связывать азот воздуха, делая его доступным для питания растений.

5. Гуматы по литературным данным стимулируют рост растений, в связи с физиологическими изменениями в клетке, сопровождающиеся лучшими поступлениями питательного вещества в растение.

Колонна химизации социалистического земледелия

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ УДОБРЕНИЙ“

ВОЛЬФКОВИЧ С. И.

1. Ведущие элементы основной химической промышленности XIX и начала XX века—сера и натрий—за последние 10-15 лет постепенно уступают свое ведущее место азоту, фосфору и углероду. Хотя производство серных и натриевых соединений (H_2SO_4 , NaHCO_3 , NaOH и др.), по значению и абсолютным весовым количествам, продолжает еще оставаться крупнейшей составной частью химической промышленности, а в некоторых странах даже значительно растет (и притом весьма сильно в СССР), однако, кривая роста продукции азотных, фосфорных и органических соединений поднимается гораздо круче.

2. Все более настойчивыми становятся стремления заменить в технологии солей—удобрений анионы SO_4 и Cl анионами PO_4 и NO_3 и органическими кислотами, а катионы Na и отчасти Ca заменить NH_4 . Так, например, имеет место тенденция вместо

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и NH_4Cl производить NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и т. п. соли в смеси их с др. соединениями; вместо NaNO_3 —производить KNO_3 или NH_4NO_3 , или соединения и смеси NH_4NO_3 с др. солями и т. п. Эта тенденция в пределе направлена к получению питательных элементов в чистом виде, лишенных балластных (бесполезных) составных частей, преимущественно из соображений экономии транспорта удобрений.

3. Так как N, P и K в элементарном виде технически неприменимы ¹⁾, а в виде простейших соединений с H и O, или друг с другом (напр., в виде азотистого фосфора) очень трудно применимы в качестве удобрений, то практическое значение до сих пор имеют лишь твердые соли, содержащие эти питательные элементы. С усовершенствованием техники внесения удобрений смогут приобрести практическое значение не только твердые, но также жидкие (посредством орошения с суши и воздуха, напр., с дирижаблей) и возможно, газообразные удобрения. Растворы фосфорной и азотной кислоты ²⁾ аммиака, калийных и других воднорастворимых солей уже сейчас изучаются опытным путем, причем многие из них дают благоприятные и обнадеживающие результаты. Испытывается также применение газообразной углекислоты. Агрегатному состоянию твердых удобрений придается также большое значение, в связи со стремлением устранить или уменьшить гигроскопичность, слеживаемость и др. нежелательные физические свойства удобрений. С этой целью применяются разнообразные способы гранулирования, сплавления, покрытия защитными пленками и т. п.

4. Агрохимические исследования и полевые опыты последнего времени как за границей, так и у нас указывают на необходимость гораздо большего внимания к производству органо-минеральных удобрений, чем это имело место до сих пор. Введение в состав минеральных удобрений ряда органических веществ повышает урожай, стимулирует рост и благоприятно влияет на физические свойства почвы. Кроме применяемых уже органо-минеральных туков: мочевины, кальция — цианамиды, смеси торфа, навоза, растительных и животных отходов с разными минеральными солями, заслуживают серьезного изучения аммиачные соли органических кислот; в частности карбонатно-аммиачные соединения, продукты разложения торфа и др. веществ растительного происхождения фосфорной кислотой, аммиаком, ³⁾ другими кислотами и щелочами, а также уголь, сапропели и др.

¹⁾ За исключением микробиологического усвоения азота воздуха.

²⁾ В СССР опыты непосредственного внесения фосфорной кислоты проводились Институтом по удобрениям по инициативе Э. В. Брицке. В настоящее время НИУ ведутся опыты внесения растворов аммиака и аммиачных солей.

³⁾ Подробно см. доклады сотрудников НИУ: С. С. Драгунова и др.

5. Опыты последних лет подчеркивают также необходимость гораздо большего внимания к другим питательным и стимулирующим рост элементам, а не только к P, N, K и Ca; в частности, к Mg, S, Mn и к элементам, способным оказывать значительное влияние на бактериальные почвенные процессы.

6. Потребность большинства сел.-хоз. культур и почв не в одном, а в двух, трех и более питательных элементах, наряду со стремлением производить безбалластные, концентрированные удобрения, привела к резкому увеличению за последние годы производства сложных удобрений. Наиболее передовые в техническом отношении страны (С. А. С. Ш., Германия, Франция и др.) выпускают в настоящее время большие количества двойных и тройных удобрений: „аммофосов“, „нитрофоски“ (удобрение, сод. N, P и K), „нитрофос“, „лейнафос“, „фосфавот“ и т. п. Такие удобрения имеют ряд преимуществ перед полученными смешением простых удобрений в нужных соотношениях. В большинстве случаев сложные удобрения более концентрированы, следовательно, удешевляют транспорт, упаковку, труд, в них более равномерно распределены питательные элементы, они облегчают выбор и стандартизуют ассортимент и т. п. Однако, во многих случаях синтетическому получению сложных удобрений надо предпочесть механическое смешение концентрированных туков, так как последнее позволяет более гибко отвечать потребностям разных почв и культур, устранив возможность „принудительного ассортимента“ ¹⁾. Это имеет иногда место в капиталистических странах, где в состав сложного удобрения, наряду с необходимыми элементами, в некоторых случаях вводятся дополнительные количества ненужных элементов, нивелируя таким способом возможные конъюнктурные убытки от недостаточного сбыта какого-либо одного удобрения и усиливая развитие тех удобрений, которые по коммерческим соображениям желательно сбывать в больших количествах.

Преимуществом смешанных удобрений является также сравнительная простота производства.

В зависимости от сырьевой базы, района потребления, методов производства приобретают преобладающее значение механическое смешение, или химические реакции для производства сложных удобрений: и те, и другие имеют в СССР перспективы широкого развития.

7. Методы производства минеральных удобрений за последние 15-20 лет значительно прогрессировали. В арсенал химической технологии удобрений—частью вошли, а частью еще испытываются реакции при высоких давлениях (синтез аммиака, получение азотной кислоты окислением аммиака, получение мочевины из аммиака и уголекислоты, окисление фосфора по

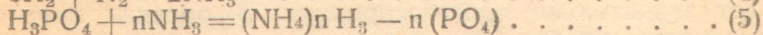
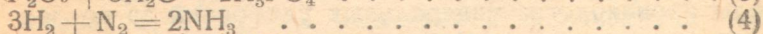
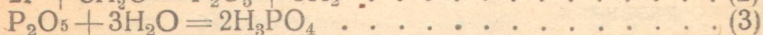
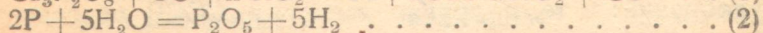
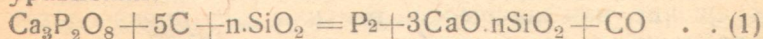
1) Возражение Д. Н. Прянишникова.

методу В. Н. Ипатьева и др.); каталитические реакции (окисление фосфора парами воды по методам Э. В. Бричке и Ф. Г. Лиленротта—окисление низших степеней окисления фосфора) фосфористых и фосфорноватистых кислот, синтез и окисление аммиака, окисление сульфитов аммония и калия и др.), термические процессы (электровозгонка фосфора, возгонка фосфора в печах типа домны по способу Э. В. Бричке и др. печах, производство цианамида кальция, нитридов, цианидов и др.), электростатическое осаждение пылевидных и тумано-образных частиц в аппаратах типа Коттреля для фосфорной кислоты пыли удобрительных солей и др.) и т. п.

По сравнению с химической технологией XIX века резко увеличилась роль реакций в газовых и парообразных фазах (например, усилились попытки получать аммиачные соли из аммиака и тумано-образных кислот) и гетерогенных твердо-жидко-газообразных фазах, а также реакции между твердыми телами при высоких температурах (сплавлением и спеканием реагирующих масс, например, при получении термофосфатов, при возгонке фосфора из фосфатов в присутствии кремнезема и угля), или сложных удобрений сплавлением NH_4NO_3 с KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и др.

8. В области химической технологии фосфатов за последние годы значительно активировалась борьба за промышленную реализацию новых кислотных и термических методов получения фосфорной кислоты, с последующим усреднением ее аммиаком, кальцием или калием для получения концентрированных фосфор содержащих удобрений. Особое внимание при этом уделяется максимальному использованию в производственных процессах материи и энергии: полупродуктов и отходов, а также тепла экзотермических реакций теплосодержания и теплотворной способности реагирующих масс и продуктов производства. В результате соответствующих исследований, за границей и в СССР, предложены следующие, имеющие большие промышленные перспективы, циклические способы производства ¹⁾.

1. Термические циклы на основе следующих схематических уравнений:



где $n = 1$ или 2 .

1) Задачи суперфосфатной промышленности освещены автором отдельно они в большей степени организац., рационализаторские и аппаратурно-механические, нежели новые химические задачи.

Реакция (1) производится в электрических печах, типа доменных или цементных и др.: Э. В. Бричке, В. Урбен и др. предложили составлять шихту таким образом, чтобы использовать шлак для производства стекла или дорожных или строительных материалов или глиноземистого цемента¹⁾. Окись углерода может быть использована, как источник тепла или, после очистки от фосфора и его соединений, для конверсионного получения водорода (для синтеза аммиака) или непосредственно для синтеза метанола и др. химических реакций.

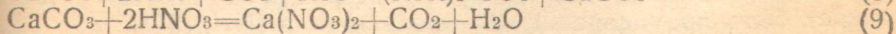
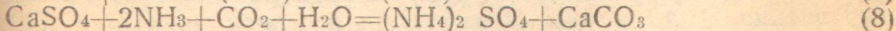
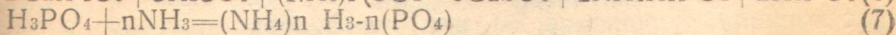
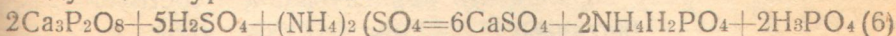
Если P_2 и CO сжигать совместно в верхней части печи, для возгонки фосфора, то тепло сгорания газов можно использовать для реакции восстановления фосфора (способы Менера, Бричке, Пестова и др.).

Реакция (2) и (3) могут производиться по способу В. Н. Ипатьева жидкой водой под давлением или по способу Э. В. Бричке и Ф. Г. Лилиенрота парообразной водой в присутствии катализаторов²⁾. Получаемый из реакции (2) водород, после очистки, предложено использовать для синтеза аммиака (ур-ние 4), который с полученной H_3PO_4 может быть использован для производства аммофосов по уравнению 5.

Разумеется, усреднение H_3PO_4 может быть произведено и другими основаниями—для получения преципитата или простого суперфосфата или фосфатов калия и др. солей.

Этот цикл с различными вариантами и в разных частях изучается уже несколько лет крупнейшими американскими и европейскими промышленными концернами и в СССР—Институтом по удобрениям и отчасти ГИВД-ом и ГИПХ-ом, но в некоторых частях (главным образом, использование водорода, окиси углерода и шлаков) изучен еще недостаточно. Встретившиеся у нас трудности очистки фосфорсодержащих газов от пыли и др. требуют дальнейшей опытной работы.

Сернокислотный цикл (или, так наз. „мокрый“), предложенный в 1926 г. НИУ³⁾ и близкие к нему способы Дорр-Лилиенрота и Ллойд-Кеннеди, схематически могут быть представлены следующими уравнениями:



Реакцию (6) можно вести и без сульфата аммония и с боль-

¹⁾ Изучается Институт по Удобрень. (см. Н. Постников и Ю. Рабинович. Журн. химич. пром. 1931, № 21-22).

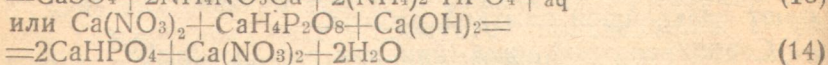
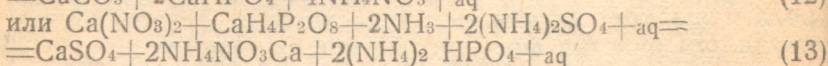
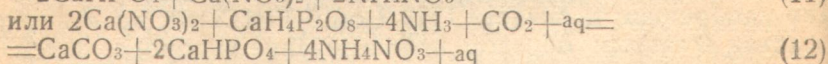
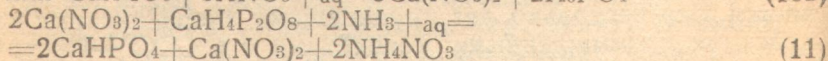
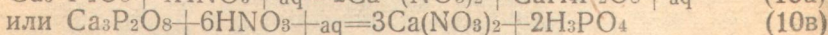
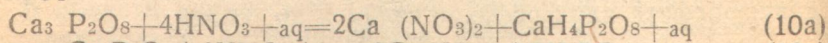
²⁾ См. Э. В. Бричке и Н. Е. Пестов — Термическое получение фосфорной кислоты: (труды НИУ. вып. 59).

³⁾ С. Вольфович и В. Камзолкин, Труды НИУ, вып. 55.

шим количеством его, чем указано в уравнении. Эта прибавка удерживает часть полуторных окислов в осадке, облегчает фильтрование и экономизирует серную кислоту. Уравнение (7) может быть заменено, разумеется, рядом других реакций усреднения H_3PO_4 . Осажденный гипс с неразложившимися составными частями фосфорита (так назыв. фосфогипс), благодаря тонине частиц, ненужности добычи и транспорта, имеет в реакции (8) преимущество по сравнению с природным гипсом, легче разлагаясь и давая более дешевую продукцию. Часть $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ направляется в реакцию (6), экономя H_2SO_4 . Карбонатно-известковый шлам может быть использован не только для получения по уравнению (3) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, но также CaHPO_4 или известкования почв или приготовления строительных материалов.

Этот цикл изучен НИУ в лабораторной и примитивной полужаводской аппаратуре; в настоящее время приступлено к опытно-эксплуатационной работе на Чернореченском опытном заводе по получению кислотного цикла.

В. Азотно-кислотное разложение фосфатов с последующим усреднением полученной вытяжки аммиаком или известью, или тем и другим, или аммиаком в присутствии углекислоты, или серной кислоты, на основе следующих схематических уравнений:



Разнообразные варианты осуществления приведенных реакций (порядок введения реагентов, без или с фильтрованием и т. д.) позволяют широко варьировать концентрацию и состояния P_2O_5 и CaO в продукте—аммонитрофосе,—получая P_2O_5 в воднорастворимой (уравнение 13) или цитратнорастворимой форме (уравнения 11, 12 и 14). Получаемый по реакции (13) CaSO_4 может быть по уравнению (8) превращен в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, которая вновь вводится в цикл. Нормы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ могут быть взяты с расчетом получения в конечном продукте двойной соли типа $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Разложение фосфатов азотной кислотой, в связи с ее значительным удешевлением за последнее десятилетие и возможностью ее производства в районах, где нет серосодержащего

сырья, и другими соображениями, представляет для СССР крупный интерес и изучается в настоящее время НИУ¹⁾.

Г. Щелочно-термические методы разложения фосфатов, получившие за границей сравнительно небольшое распространение²⁾, могут приобрести в СССР серьезное значение для получения „термосфатов“ из необогащенных апатито—нефелиновых пород и некоторых низкокачественных фосфоритов: Комбинируя эти производства со щелочными (например, основной способ получения алюминия из нефелина). Эти способы (спекание фосфатов со щелоками, или щелочн. земельными соединениями) дают в результате продукты, содержащ. до 24—28% усв. P_2O_5 , прекрасных физических свойств, в основном приближающихся к формуле: $(CaO)_3.(Na.K)_2O.P_2O_5.CaO.SiO_2$. По свойствам к ним близки основные фосфатные шлаки металлургии, особенно томас-шлак, производство и применение которого у нас имеет все основания и должно быть резко развито на базе Керченских³⁾, Липецких и др. месторождений фосфорсодержащих железных руд.

Остальные способы производства фосфорных удобрений имеют значительно меньшее значение или разработка их находится еще в зачаточном состоянии.

9. В области технологии азотных удобрений должны привлечь внимание два основных направления химических исканий: а) производство концентрированных солей, не содержащих SO_4 и Cl -ионов; б) производство низкопроцентных солей, лишь в случаях комбинирования их с другими производствами, где SO_4 и Cl -ионы, а также Ca и Na являются побочными или отбросными продуктами.

К первым принадлежат: нитрат аммония, фосфаты аммония, мочевины, „белый“ кальций цианамид (сод. 30—35% N) и т.п.⁴⁾ Ко вторым принадлежат: хлораммоний при производстве соды по Сольве или хлораммоний—хлоркалий (во Франции называем „потазот“) —при переработке на соду сильвинита; сульфат аммоний из гипса или фосфогипса по уравнению (8), $Ca(NO_3)_2$ —при использовании слабых нитрозных газов и т. п. Старые способы производства, вроде получения $(NH_4)_2SO_4$ непосредственно из NH_3 и H_2SO_4 , или NH_4Cl из HCl и NH_3 , не должны в будущем получать широкого развития.

Из концентрированных удобрений особенного внимания для многих районов ССР требует освоение синтеза мочевины из NH_3 и CO_2 , так как последняя получается при производстве водо-

1) За границей уже работает один завод по методу азотно-кислотного разложения фосфатов (построен фирмой „Дорр“).

2) В Европе в настоящее время работает термофосфатный завод „Ренания“, в Германии, завод „Бернар“ во Франции, „Супра“ — в Бельгии.

3) В Германии около $\frac{3}{4}$ потребляемых фосф. тов приходится на томас-шлак.

4) Кроме белого цианамиды, остальные удобрения производятся в промышленном масштабе.

рода из топлива в огромных количествах. Углекислота не только дешевле минеральных кислот, но она одновременно и полезна. Мочевина — самое концентрированное азотное удобрение: она содержит до 44—46% N в легко-усвояемой растениями форме.

Кроме непосредственного получения мочевины по уравнению $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. . . (15)

в настоящее время в НИУ изучаются новые технологические пути: с применением в качестве дегидраторов и реагента— P_2O_5 (способ. В. И. Леви), с применением CO и щелочей и др. В ближайшее время должны быть произведены полузаводские опыты производства мочевины.

Производство нитрата аммония в целях уменьшения его гигроскопичности, взрывчатости и слеживаемости должно осуществляться в сочетании со сплавлением или смешением с другими солями (KCl, CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaHPO_4 , фосфорит и др.).

Производство фосфатов аммония, которое можно осуществить многими способами: в жидких, паро-газообразных или гетерогенных фазах, изучается в настоящее время НИУ в полузаводском масштабе по 3-м способам: а) „последующей упарки“, б) „предельной концентрации“ и в) „ступенчатого усреднения“. Производство аммофосов, как самых концентрированных и комбинированных удобрений, должно получить в СССР весьма широкое развитие. Опыты получения „белого“ CaC_2N_2 по суммарному уравнению: $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{CaC}_2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (16) (М. Г. Габриелова), пока не дали еще столь высококачественного продукта (35% N), как об этом говорится в иностранных патентах. Этот способ, однако, должен быть изучаем дальше.

Получаемые при растворении в жидком аммиаке ряда азотнокислых солей (NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.) растворы—„аммиакаты“ могут облегчить производство нитратов аммония, аммиачно-нитратных суперфосфатов и т. п.) и заслуживают широкого изучения.

Производство NH_4Cl и смеси NH_4Cl в KCl при получении соды из NaCl по Сольве или NaCl, KCl (сильвинита) по Клоду. NaCl , $\text{KCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{aq} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, KCl (17) изучено с химической точки зрения в достаточной степени, чтобы перейти к опытно-эксплуатационному исследованию аппаратурной и экономической стороны. Эти работы требуют значительного ускорения¹⁾.

¹⁾ См. сборник „Карабугазская проблема“ 1931, ст. С. Вольфовича и А. Белопольского, а также ряд статей в журн. прикл. химии за 1931 и 32 г.г.

Получение сульфата аммония и соды из мирабилита по уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ изученное НИУ в лабораторном масштабе, также представляет большой интерес для Кара-Бугаза и др. районов: благодаря возможности получения одновременно с содой сульфата аммония, обладающего по физ. химич. свойствам преимуществами перед хлораммонием. Этот процесс изучается в настоящее время в полузаводском масштабе.

Тоже стносится к получению $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ из гипса и фосфор-гипса, которое изучается в настоящее время НИУ и Углекими-ческим Институтом в полузаводском масштабе.

Нитраты кальция и натрия не имеют у нас больших перспектив из-за их низкопроцентности; их значение может быть ограничено местными масштабами потребления. С этой точки зрения большого значения заслуживает KNO_3 , двойной тук, ли-шенный балласта. Однако, соотношение в нем К и N таково, что в чистом виде он почти нигде не применяется. Поэтому, его производство следует сочетать с производством фосфатов или др. сложных удобрений.

Производство цианамиды кальция, ввиду значительных расхо-дов энергии и сравнительной низкопроцентности этого тука, надо рассматривать, как имеющее органиченное значение лишь в некоторых районах.

Проблемы синтеза NH_3 , его окисления и производства дру-гих азотных соединений, применяемых в промышленности, а не в сельском хозяйстве, освещены в др. докладе.

10. В области технологии калийных удобрений наши специ-фические задачи вытекают из высокой чистоты, отсутствия сульфатов и исключительного богатства верхне-камских (соли-камских) залежей сильвинита и карналита. При этом надо учи-тывать их эксцентрическое расположение по отношению к боль-шинству потребляющих районов и то обстоятельство, что для большего числа сельхоз. культур и почв требуется введение калия вместе с азотом и фосфором.

Сравнительная изученность системы водных растворов: KCl , NaCl и MgCl_2 и богатый иностранный опыт позволяют счита-ть проблему выделения KCl из сильвинита с основным раз-решенной. В ближайшее время начинает работу Соликамский хим. завод. Дальнейшее исследование в этой области должно итти по линии более полного использования побочных продук-тов, рационализации аппаратуры, экономии тепла и т. п.

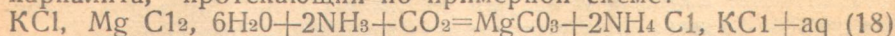
Большого внимания требует сравнительное изучение разных методов выделения KCl из карналита, учитывая необходимость использования входящих в его состав магния, брома, хлора и, возможно, цезия, рубидия. В настоящее время изучаются спо-собы холодного разложения (Н. Н. Ефремов и А. А. Веселов-ский и оп. зав. устан. в Соликамске), способ смешанного (хо-лодного—горячего) разложения, способ „растворения на конеч-ный щелок“ и др.

Должен быть срочно изучен в полузаводском масштабе спо-соб Клода—разложения сильвинита аммиаком и углекислотой с получением в результате соды и хлорида калия-аммония (см. выше уравнение 17).

Этот способ открывает большие техно-экономические пер-

спективы не только туковой, но также аммиачной и содовой промышленности.

Близкий к этому способ предложен нами для разложения карналита, протекающий по примерной схеме:



Лабораторные опыты Р. Ремен и М. Стольцера должны быть проверены и развиты расчетами и полужаводскими опытами. Получаемый Mg CO_3 или MgCO_3 с Mg(OH)_2 могут быть использованы для производства огнеупорных материалов или строительных целей или получения магнезиальных фосфатов и др. Хлориды могут быть переведены в нитраты или фосфаты, или сульфаты калия и аммония; выделяющийся при этом HCl может быть использован для получения преципитата (кальциевого или магнезиевого).

Производство других калий содержащих двойных удобрений, KNO_3 и KH_2PO_4 , изучено у нас в лабораторном масштабе по ряду методов. Перенос этих последних работ в заводской масштаб затрудняется не только технико-экономическими соображениями, но также тем, что большинство культур и почв требует сочетаний K с P и N и притом в других количественных соотношениях, чем это имеет место у KNO_3 , KH_2PO_4 и KCl , $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

Достижение требуемых соотношений будет целесообразно как механическим смешением концентрированных удобрений, так в некоторых случаях и химическими процессами (сплавлением, реакциями разложения, обмена и др.)

Для некоторых растений, возможно, будет целесообразно KCl превращать в K_2SO_4 по способу обменного разложения KCl с Na_2SO_4 , или разложением KCl способом аналогичным способу Гаргривса в присутствии катализаторов (испытано в НИУ) или др. способами.

Заслуживает внимания изучение способов производства из карналита, NH_3 и H_3PO_4 стойких магний-аммиачных фосфатов, которые согласно вегетационных опытов НИУ, дают в качестве удобрений большой эффект (технолог. опыты также ведутся НИУ).

12. В области производства тройных и др. сложных и смешанных удобрений очередной задачей является установление ассортимента стандартных туков, удовлетворяющих потребностям разных почв, культур, комплексно использующих сырье и пр.

В ближайшее время следует изучить производство удобрений типа герм. „нитрофоски“ на базе KCl , $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ и H_3PO_4 сплавов $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ с CaHPO_4 , KCl и др., а также разнообразных смесей удобрений.

13. Детального рассмотрения требует вопрос о предпочтительности механического или химического взаимодействия компонентов при производстве комбинированных удобрений в различ-

ных условиях СССР, на основе высказанных 6 соображений.

14. До сих пор определение качества удобрений ограничивается почти исключительно элементарным химическим анализом. Между тем, насущно необходима об'ективная оценка ряда механических и физико-химических свойств удобрений для определения рассеваемости, условий хранения, упаковки и др. товароведных признаков.

Необходимо срочно разработать специальные стандартные методы технического определения вязкости, слеживаемости, гигроскопичности, удельных весов и об'емов стойкости при хранении, ретроградации питательных элементов, взрывчатости и многих др. свойств удобрений. Надо широко внедрить методы микроскопического, кристаллохимического, тензиметрического, механического и др. видов анализа с тем, чтобы создать в ближайшее время в крупнейших производящих и потребляющих центрах новые товароведные лаборатории.

15. Важнейшие особенности ближайшего развития туковой промышленности СССР слагаются из: а) необходимости производить максимально концентрированные удобрения; б) необходимости комплексного использования сырья не только для туковой, но и друг. отраслей промышленности, например, хибинских апатито-нефелиновых пород, соликамских карналитов, заг-ликских алунитов, мирабилита, углей, торфа, сланцев и т. п.; в) максимального использования отходов и побочных продуктов (шлаки металлургии и от возгонки фосфора, фосфогипс, хлораммоний—в содовом производстве, растительные и животные отбросы и т. д.) г) необходимости использования низкокачественных агрономических руд, главным образом, фосфоритов и местных энергетических ресурсов.

Хотя настоящий доклад не ставит своей задачей дать план исследовательских работ во втором пятилетии¹⁾ но тем не менее здесь необходимо подчеркнуть, что в наступающем пятилетии советская туковая промышленность должна:

а) довести масштабы производства до уровня полного удовлетворения требований социалистического сельского хозяйства;

б) освоить такие методы производства и получить такой ассортимент продукции (увязав их с районами нового строительства), который удовлетворял бы одновременно и сельское хозяйство, и интересы обороны;

в) полностью ликвидировать в области методов и производственной аппаратуры зависимость от капиталистических стран, разработав и реализовав в важнейших отраслях собственные

¹⁾ Этому вопросу автор посвящает другие свои доклады. Поэтому в настоящем докладе нашли отражение, наряду с реализуемым в настоящее время и такие технологические методы, целесообразность и реальность которых еще далеко не доказаны.

методы производства и соответствующее химическое машиностроение;

г) довести себестоимость удобрений до уровней более низких, чем в передовых капиталистических странах.

Колонна по химизации социалистич. земледелия

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„ИСТОЧНИКИ АЗОТА РАСТЕНИЙ“

Д. Н. ПРЯНИШНИКОВ—В. И. У. А.

Вопрос об аммиачном и нитратном питании прежде и теперь. Взгляды Буссенго и Либиха. Тезис Кульмана об исключительном значении аммиака (1846). Антитезис 60—70 годов об исключительном значении нитратов, первые шаги к синтезу в работах 80-х годов (Мюнц и Пич) и 90-х (Коссович, Мазэ). Современное значение вопроса об аммиачном питании растений, в связи с послевоенным направлением в азотной промышленности.

Вопрос о физиологической кислотности солей аммиака, как главном препятствии к действительной оценке аммиачного питания. Причины расхождения у разных авторов в прежних опытах (Коссович, Эренберг, Томсон, наши опыты). Методы устранения физиологической кислотности без создания начальной щелочности в бессменных растворах (последовательная нейтрализация, двууглекислый аммоний и проч.).

Результаты опытов со сменными и текучими растворами. Несовпадение оптимума при аммиачном и нитратном питании (опыты Дикуссара у нас, Пиршле в Германии).

Влияние сопутствующих катионов (Дикуссар, Иноземцев, Иванова).

Влияние концентрации раствора на результаты сравнения аммиачного и нитратного питания. Неправильность выводов из сравнения при тождественных условиях, необходимость своих оптимальных условий для того и другого источника азота. Сравнительная скорость поглощения NH_4NO_3 из растворов азотнокислого аммония. Физиологическая кислотность этой соли по нашим данным, последствия игнорирования этого факта некоторыми исследователями. Противоречащие данные Пантанелли, выяснение их причин в наших работах. Влияние запаса углеводов в растении как фактор, влияющий на отношение к аммиаку. Воспроизведение „явления Пантанелли“ на проростках. Всходы сахарной свекловицы, как объект, наиболее склонный к пересыщению аммиаком. Образование аммиака за счет редукции нитратов, как причина явления Пантанелли. Общий вывод

из наших опытов относительно азотнокислого аммония—нормальное растение поглощает, как правило, аммиак скорее, чем нитрат. Отступление от нормы под влиянием истощения, кислой реакции, избыточного притока азотистой пищи, неправильного соотношения сопутствующих катионов.

Прямое доказательство образования аммиака за счет нитратов, как промежуточного продукта при усвоении нитратов, как в наших опытах с различными растениями.

Общее значение аммиака в обмене азотистых веществ в растении.

Кажущееся несовпадение физиологического вывода в равнозначности аммиачного и нитратного питания с наблюдениями над применением аммиачных солей в полевой культуре. Причины большой трудности работы с аммиачными солями, чем с селитрой в практической обстановке (вопросы урегулирования реакции, зависимость от почвы, несовпадение наибольшей концентрации с периодом наибольшей потребности растения и наличием углеводов и проч.).

Особенности аммиачных солей, предлагаемых промышленностью.

Сравнение сернокислого и хлористого аммония, комбинация последнего с хлористым калием („азках-хлор“), вопрос о влиянии избытка хлора на растения. Аммиачная селитра, комбинации типа „Лейна“ и „Монтава“, аммофос, азофоска и пр.

Пути возможного удешевления производства нитратного азота.

Нитриты, амиды и цианистые соединения.

Сопоставление значения азота „технического“ и азота „биологического“ в нашем земледелии.

Колонна химизации социалистического земледелия

ТЕЗИСЫ К ДОКЛАДУ

„МЕТОДИКА НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ ПО ВОПРОСАМ ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ“

СИГАРКИН С. С.

В. И. У. А.

1. Решения поставленные XVII партконференцией на вторую пятилетку, задачи технической реконструкции сельского хозяйства на базе советского машиностроения и внедрения химии „неразрывно связано с делом овладения техникой“, с делом реконструкции науки. Борьба за реконструкцию с. х. наук, и, в том числе, почвоведения и агрохимии будет и должна развиваться в первую очередь по линии:

а) ликвидации остатков самой отвратительной черты буржуазного общества—оторванности теории от практики,

б) перестройки и переделки науки на основах марксистско-ленинской методологии.

в) борьба за плановость в науке, необходимые темпы научно-исследовательской работы и ликвидацию отставания науки от запросов соц. практики.

г) реконструкция самой методики исследования и экспериментирования.

2. Отсутствие продуманной системы методик исследования вопросов химизации земледелия, критической оценки значения применимости и удельного веса отдельных групп методик в этой системе, некритическое, механистическое пользование отдельными видами методик часто для решения вопросов им несвойственных, односторонность и отсутствие компактности в изучении, так наз. „однофакторность“—вот характерные черты современного состояния вопроса методики научно-исследовательской работы в области химизации соц. земледелия.

3. Широкое строительство сети н. и. учреждений и развертывание исследовательской работы по вопросам применения удобрений во второй пятилетке не может быть совмещено с описанным ранее положением дела и настоятельно требует решения целого ряда методических вопросов, тормозящих и мешающих плановому строительству сети, правильной организации работы и, тем самым, снижающим темпы, качество и результативность научно-исследовательской работы.

4. Система методик, которой необходимо пользоваться при решении конкретных вопросов химизации земледелия целиком и полностью должна определяться содержанием, объемом и сроками решения этих задач.

На ближайший период перед агрономией будут стоять три главнейшие задачи, являющиеся по существу, частями одной основной задачи повышения урожайности в связи с выполнением плановых заданий:

1) Рациональное размещение удобрений по территории Союза, исходя из плановых заданий.

2) Обеспечение и составление заказа соц. с.-х. производства туковой промышленности по видам, формам удобрений и установление желательного объема их производства.

3) Рациональное использование удобрений в конкретных хозяйственных единицах (МТС, колхозы и совхозы) путем разработки и обоснования системы удобрений.

5) Своевременное и полное решение указанных задач возможно при использовании след. системы методик научно-исследовательской работы:

1) Методики учета хозяйственного опыта (производственный контроль).

- 2) Методики производственного эксперимента
- 3) Методики полевого опыта
- 4) Методики лабораторных исследований, 5) Методики агрономических исследований в целях химизации.

6. Методика агропочвенных исследований в целях химизации должна резко отличаться от производившихся до сих пор почвоведений, так наз. почвенных обследований, и имеет целью:

а) установление связи между определенными почвенными разностями и эффективностью удобрений по данным полевых опытов и агрономических анализов.

б) изучение распространения указанных почвенных разностей по территории и рельефу в целях интерполяции и экстраполяции данных полевого опыта.

Этими моментами определяется характер, техника и масштабы агропочвенных исследований.

При решении задачи рационального размещения удобрений и особенно в связи с теми бурными темпами внедрения удобрений, которые намечены на вторую пятилетку, она является не—обходимейшим звеном в системе методик, которыми приходится пользоваться при решении этой задачи.

7. Методика лабораторных исследований включает в себя все разнообразие методик, которые применяются в условиях вегетационного домика, лаборатории и т. п. в целях изучения почвы, растения и удобрения в отдельности или в их взаимной связи т. е.:

а) физиологические (в том числе вегетационные, миниатюр и проч.),

б) микробиологические,

в) химические и

г) физико-химические.

1. Так называемые „методы“ определения потребности почв в удобрении, плодородия почв, запасов питательных веществ, потребности растений в удобрениях, являются грубо эмпирическими в большинстве случаев, построенными на принципе аналогии, основанными на попытках по одному элементу предсказать эффективность от удобрений по существу комплексного явления, не отображают действительно диалектики вещей и процессов и свидетельствуют о том, что агрохимия в буржуазных условиях не смогла „прямо и сразу подняться от метафизического материализма к диалектическому материализму“.

II. В то же время теоретическое обоснование старых и разработка новейших приемов химизации соц. земледелия настоятельно требуют широкого использования методики физиологического, микробиологического, химического и физико-химического эксперимента, которые в комплексе с другими группами методик должны помочь установлению законов питания растений, динамики почвенных процессов состава и свойств удобрений,

характера взаимодействия почвы, растений и удобрений друг с другом в различных условиях агротехники, законы этого взаимодействия в их диалектическом развитии и, тем самым, поставить химизацию социалистического земледелия на серьезные научные основы. Сюда же относится выполнение задач производственного контроля (агрохимконтроль).

Использование этой группы методик связано с необходимостью преодоления попыток формально-механического применения их, что в прошлом приводило к накоплению огромного количества цифровых данных, механически соединенных в таблицы, создающих только видимость действительной научной проработки и, по существу, являющихся примером проявления грубого и, подчас, ползучего эмпиризма.

III. Методика лабораторных исследований должна играть подчиненную роль в общей системе методик научно-исследовательской работы по линии тематики, объема работ и критерия производственного значения результатов последней.

8. Методика полевого опыта охватывает полевой эксперимент, проводимый в условиях природной обстановки по степени приближения к производственным условиям и по целям, которые ставятся перед ней должны быть подразделены на:

1. Методику лабораторно-полевого опыта (мелко-деляночная).
2. Методику полевого опыта в целях диагностики (качественное определение эффективности удобрений).

3. Методика полевого опыта в производственных условиях является в настоящее время ведущей в общей системе методик при решении вопросов агротехнической и первоначальной производственной оценки элементов системы удобрений, с одной стороны и, с другой стороны—в целях углубленного, расчлененного изучения отдельных приемов химизации и природных условий и в комплексе с другими приемами агротехники.

а) место, которое должно занимать отдельные группы полевой методики в системе других методик исследования; применяемых в различных частях научно-исследовательских организаций, техника постановки и проведения опыта (величина делянок, повторность и т. п.), показатели, которые изучаются и учитываются при проведении опыта целиком и полностью должны определяться производственными заданиями, ради которого эксперимент проводится.

б) необходимо бороться как против попыток шаблонного, оторванного от производительных условий, грубо эмпирического использования лабораторно полевой методики, вне увязки с производственным опытом и углубленными почвенно-лабораторными исследованиями с подменой остальных методик, одной ею, что имело место в условиях прежнего опытного дела, так и против огульного отрицания применимости лабораторно-

полевой методики в условиях социалистического с. х. производства.

в) Помимо агротехнических показателей, получаемых в условиях максимально-приближающихся к обстановке реального производства, полевой опыт в производственных условиях, должен дать и простейшие организационно-хозяйственные показатели и нормативы, необходимые на первых ступенях освоения нового приема в массовом масштабе. Этими моментами определяется техника, объем и состав сопутствующих наблюдений и исследований. Необходимо не смешивать полевой опыт в производственных условиях с лабораторно-полевым опытом при производстве или на производстве.

9 Методика производственного эксперимента с нашей точки зрения, является высшей формой научно-исследовательской работы по вопросам химизации соц. земл. дела, дает возможность изучать систему удобрения, как совокупность всех агротехнических и организационно-хозяйственных мероприятий, органически связанных со всей структурой соц. с. х. предприятия, направленную к выполнению плановых заданий и обеспечивающую максимальную производительность труда при минимальных издержках производства, организуется и проводится в условиях социалистического специализированного сельскохозяйственного предприятия, выполняющего свой промфинплан.

а) Указанными моментами определяется техника организации и проведения опыта, сопутствующие исследования и наблюдаемые показатели, среди которых, помимо агротехнических должны учитываться—в совхозном секторе—производительность труда, размер фондов социалистического накопления.

б) Объектом производственного опыта является хозяйство в целом или самостоятельное хозяйственное отделение (имеющее свой промфинплан), и им соответствующая система удобрений севооборота (если он один) или, помимо этого, система удобрений хозяйства.

в) Производственный опыт не отрицает, а включает ранее описанные методики; в дальнейшем он должен стать основной и решающей методикой исследования, при которой остальные методики будут тесно увязаны с ней по линии тематики и всего содержания работы и тем самым будет ликвидировано позорное наследие прошлого отрыв науки от запросов практики социализма.

10. Методика учета хозяйственного опыта (производственный контроль) представляет из себя методику учета эффективности применяемых в совхозах и колхозах удобрений и рационализации приемов их использования в процессе самого с.х. производства.

Объектом изучения является система удобрений, принятая и освоенная хозяйством, выполняющим свой промфинплан в целом или ее отдельные элементы. Этим она отличается

от полевого опыта в производственных условиях, изучающего новый прием и от производственного эксперимента, специально организуемого в целях изучения. Внедрение методики производственного контроля в с. х. производство на базе современного уровня науки, в то же время служит неисчерпанным источником новых данных и закономерностей, освобождает научно-исследовательские учреждения от необходимости постановки многих экспериментов, которые неизбежно имеют место в процессе производства (нормы, сроки внесения, способы задержки, последствие удобрений и т. д.) и обеспечивает правильное составление социалистического заказа с. х. практики научно-исследовательским учреждением.

Разработка техники учета и свodka материалов методики производственного контроля, стройной системы его организации, методики агрохимконтроля, как части производственного контроля, при условии обеспечения массовости его применения силами самих производственников без особых затрат в оборудовании—является неотложной задачей исследовательских институтов.

11. Каждая из ранее поставленных задач химизации соц. земледелия должна решаться специфическим комплексным сочетанием отдельных групп методов и отдельных их видов. Ведущая роль в дальнейшем будет принадлежать методике производственного опыта, как высшей формы научно-исследовательской работы. Это необходимо учесть при составлении плана по сети н. и. организации за вторую пятилетку.

Лабораторно-полевая методика и методика лабораторно-исследовательская должны и могут быть использованы только в комплексе друг с другом или с остальными видами методик. Необходима решительная борьба против формально механического применения их, неизбежно приводящего к ползучему эмпиризму.

Необходима дальнейшая углубленная работа по анализу и марксистско-ленинской критике существующих методик, и, в первую очередь лаборатории (Митчерлих, Нейбауер, и т. п.).

Методически правая марксистско-ленинская реконструкция науки возможна только на основе реконструкции старых форм н. и. труда. Борьба за 6 условий т. Сталина—неотъемлемая часть борьбы за реконструкцию науки.

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарное заседание С'езда

- А. А. Баландин — О теории гетерогенного катализа.
Е. И. Орлов — Химизация металлургии.
Н. Я. Семенов — Общие теоретические обоснования цепной теории.
А. Н. Теренин — Элементарные процессы при химических реакциях.
А. Н. Соколовский — Химизация с.-х. и роль ее для урожайности на 2-ю пятилетку.
Н. М. Федоровский — Новые методы использования минерального сырья.

КОЛОННА ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

- Я. К. Сыркин — „Электростатическая теория сродства“.

КОЛОННА КАТАЛИЗА

- О. И. Лейпунский — Механизм образования новой фазы. Гетерогенная конденсация.

КОЛОННА ХИМИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ И МАТЕРИАЛОВ

- Н. Изгарышев — Современная теория коррозии металлов.

КОЛОННА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

- В. В. Челинцев — Естественные газы и нефть как сырье для химпромышленности.
П. Шорыгин — „Строение полимерных соединений“.
Л. И. Козачков — Очистка сточных вод коксохимических заводов Донбасса.

КОЛОННА ХИМИЗАЦИИ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ

- Ю. В. Логвинов и С. С. Драгунов — Технология и агрохимическое значение органо-минеральных удобрений.
С. И. Вольфович — Научно-исследовательские проблемы химической технологии удобрений.
Д. Н. Прянишников — Источники азота растений.
С. С. Сигаркин — Методика научно-исследовательской работы по вопросам применения удобрений.
-

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Баландин А. А.

Вольфович С. И.

Изгарышев Н.

Козачков Л. И.

Лейпунский О. И.

Логвинов Ю. В. и Драгунов С. С.

Орлов Е. И.

Прянишников Д. Н.

Семенов Н. Я.

Сигаркин С. С.

Соколовский А. Н.

Сыркин Я. К.

Теренин А. Н.

Федоровский Н. М.

Челинцев В. В.

Шорыгин П.



Издате ь—Оргкомитет VI Менделеевского С'езда

Ответств. ред. И. И. Стрелков.

Технред. проф. Б. В. Попов.

54(063)