



Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

ЗА НАУКУ В СИБИРИ

ОРГАН
ПРЕЗИДИУМА
И МЕСТНОГО КОМИТЕТА
ПРОФСОЮЗА СО АН
СССР.

Год издания 9-й

№ 15 (444).

8 апреля 1970 г.

СРЕДА

Цена 4 коп.

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ

меновой математической теорией цепных реакций, установив закономерности, характерные для этого типа превращения, позволяет находить их в уже изученных процессах и обнаружить все большее число новых цепных реакций. Эти работы вызвали огромный резонанс среди исследователей всего мира. Уже к концу тридцатых годов был накоплен большой экспериментальный материал по кинетике таких процессов, как окисление, крекинг, галогенирование, полимеризация и другие, свидетельствующий о том,



В. И. ЛЕНИНУ ПОСВЯЩАЕТСЯ

ДЕНЬ НАУКИ 18

ХИМИЧЕСКАЯ кинетика, призванная решать вопросы скоростей химических превращений и изучать закономерности этих процессов, совсем недавно представляла собой небольшой скромный раздел химии. Все содержание этого раздела науки практически исчерпывалось законом действующих масс, устанавливающим так называемый порядок реакции, то есть, в случае газов — зависимость скорости реакции от давления реагирующих компонентов. Причем, все дело, казалось, определялось тем, сколько разных молекул одновременно должны были столкнуться, чтобы осуществился акт превращения. В большинстве случаев необходимо было участие в реакции двух, трех или даже было достаточно одной молекулы, и определяемый порядок реакции был второй, третий или первый. Известно было также, что не всякое соударение молекул приводило к реакции — нужно, чтобы столкновение было достаточно энергичным для преодоления некоего барьера. Отсюда следовала зависимость скорости реакции от температуры по закону Аррениуса. Для полной характеристики реакции достаточно было определения так называемой энергии активации. Если не затрагивать вопросов катализа, то еще в начале тридцатых годов все сведения по химической кинетике и ее закономерностям укладывались в небольшой монографии, буквально в несколько десятков страниц. Однако существовало странное обстоятельство, наблюдалось большое число разнообразных исключений, которые никак не укладывались в общие закономерности, и описание их занимало чуть ли не больший объем, чем описание, так сказать, «правильных» реакций. Эти исключения приписывались влиянию каких-либо случайных обстоятельств — не слишком чистым исследованным реагентам, наличию каких-либо специфических примесей и т. д.

В самом начале тридцатых годов обнаружили, что одна-две реакции, в которых наблюдались отклонения от закономерностей классической кинетики, протекают по цепному механизму, заключающемуся в том, что одна активная частица осуществляет длинную цепочку превращений благодаря тому, что, вступая в реакцию, она приводит к возникновению нового активного центра — иногда даже двух или более. Созданная академиком Н. Н. Се-

А. А. Ковальский,
член - корреспондент АН СССР

ЦЕЛЬ — НАУЧИТЬСЯ УПРАВЛЯТЬ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

что эти реакции не являются простыми, а протекают по цепному механизму. Вся совокупность изученных к тому времени закономерностей этих реакций указывала на то, что их активными центрами — носителями цепи являются не богатые энергией (возбужденные) молекулы, как считалось ранее (и представлением об «энергетических разветвлениях» вернулись снова в 60-х годах в связи с исследованием реакций с участием фтора и созданием газовых лазеров на основе этих реакций), а чрезвычайно

реакционноспособные осколки молекул — атомы и свободные радикалы. Следствием их очень высокой химической активности являются короткие времена жизни и малые концентрации в реагирующих системах, что сильно затрудняет изучение их обычными химическими методами. И пока не было прямых доказательств наличия атомов и свободных радикалов в зоне этих реакций, вопрос об их цепном механизме оставался открытым. Долгое время число такого рода процессов, в которых был бы с

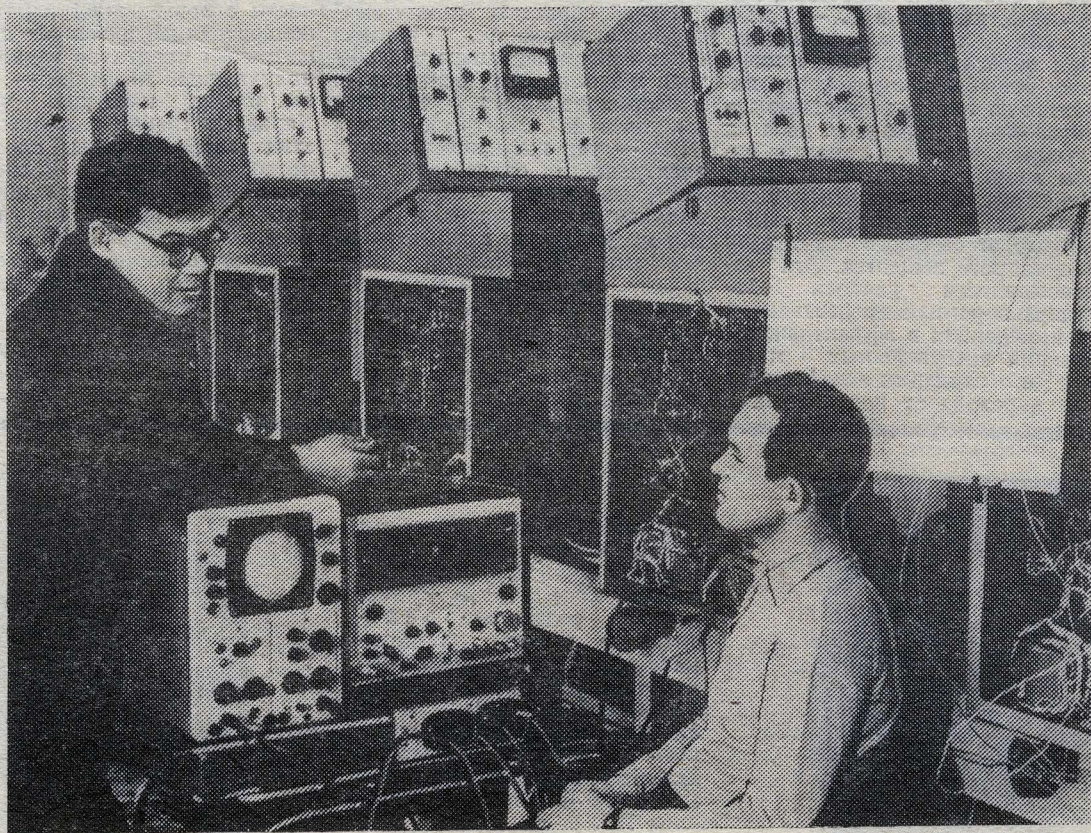
несомненностью доказан радикально-цепной механизм, росло очень медленно. И возникали сомнения — не есть ли цепные реакции редкое экзотическое исключение. Тем более, что протекание реакции через радикалы, по сути дела, — наиболее сложный и трудный путь, так как создание каждого нового радикала связано с затратой относительно огромной порции энергии.

В конце тридцатых годов произошло открытие чрезвычайной важности. Было установлено, что при делении

каждого ядра урана выделяется несколько нейтронов, которые, в свою очередь, могут вызвать деление новых ядер урана. Цепные представления, развитые для химических превращений, будучи приложенными к ядерным реакциям, указали принципиальный путь для использования атомной энергии. Как известно, очень скоро эта возможность была реализована. Таким образом, цепная теория, подготовив почву для использования атомной энергии, приобрела важнейшее практическое значение.

Дальнейшее исследование радикальных процессов одновременно с развитием способов их изучения получило широкий объем и глубину. Развернулись исследования по применению различных физических методов (оптическая спектроскопия, масс-спектрометрия, радиоспектроскопия и др.) для обнаружения атомов и свободных радикалов в сложных химических процессах и изучения их реакций. Одним из наиболее перспективных оказался открытый Е. К. Завойским в 1944 году метод электронного парамагнитного резонанса. Его быстрое развитие в послевоенные годы было связано с успехами в области радиолокационной техники, достигнутыми в годы второй мировой войны. Успешное внедрение его в практику химических исследований началось в середине 50-х годов и связано с именем академика В. В. Воеводского, создавшего советскую школу химической радиоспектроскопии. Группа физиков и химиков-экспериментаторов, радиоинженеров и теоретиков, составившая вскоре ядро его лаборатории в Институте химической кинетики и горения АН СССР, поставила перед собой задачу — создать спектрометр ЭПР специально для химических исследований, разработать теорию ЭПР, позволяющую извлекать из спектров ЭПР максимально возможную информацию о строении, реакционной способности и других свойствах свободных радикалов, и начать систематические исследования этих промежуточных продуктов в самых разнообразных сложных реакциях.

(Продолжение на 3 стр.).



На Опытном заводе СО АН СССР ведется изготовление опытной серии спектрометров электронного парамагнитного резонанса, разработанных в институте. Инженеры В. Д. Жидков (справа) и Н. Е. Матюков за настройкой очередной партии перед отправкой заказчикам.

В. И. ЛЕНИНУ ПОСВЯЩАЕТСЯ

ДЕНЬ НАУКИ 18



СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

АКТУАЛЬНОЙ задачей современной физической химии является выяснение связи между строением, физическими свойствами и реакционной способностью активных промежуточных частиц — свободных радикалов. Теоретическое и экспериментальное установление и исследование этой связи позволит глубоко понять и, в конечном итоге, найти пути управления многими практически важными процессами. Исследование элементарных химических процессов в радиационной и фотохимии, происходящих с участием свободных радикалов в конденсированной фазе, с одновременным изучением структуры и других физических свойств радикалов — главное направление работ лаборатории физики и химии свободных радикалов.

В настоящее время надежно установлено, что многочисленные радиационно-химические и фото-химические процессы протекают с участием свободных радикалов. Деструкция и сшивание полимеров при облучении, радиационно-химический синтез и фотосинтез, обесцвечивание красителей под действием света и разнообразные фотографические процессы, радиобиологические превращения, фото- и радиационно-каталитические реакции — вот далеко не полный перечень процессов, механизм которых включает радикальные стадии. В большинстве случаев установить природу радикалов и изучить пути их превращений удалось радиоспектроскопическими методами и, в первую очередь, методом ЭПР. Огромный вклад в эти исследования был сделан академиком В. В. Воеводским, который одним из первых осознал поистине неограниченные возможности радиоспектроскопических методов, и со свойственной ему энергией и энтузиазмом взял на себя пропаганду, развитие и внедрение этих методов в различные области химии, включая радиационную и фотохимию. Он же был инициатором и руководителем этих исследований с момента организации нашего института.

В этой заметке мы коротко остановимся на наиболее существенных результатах, полученных за последние годы при исследованиях свободных радикалов в радиационно- и фотохимических процессах в лаборатории физики и химии свободных радикалов.

Значительная часть работ, как и в предыдущие годы, была посвящена изучению кинетики реакций образования радикалов при облучении и закономерностей гибели радикалов в твердых органических веществах.

Эти работы ведутся в лаборатории с помощью двух комплексов установок, позволяющих регистрировать спектры ЭПР непосредственно в ходе облучения вещества быстрыми электронами. Разработан также масс-спектрометрический метод регистрации газовых продуктов в ходе облучения.

Результаты, полученные в лаборатории в последние годы, показали, что закономерности образования и гибели радикалов при облучении различны для полярных и неполярных соединений. В частности, было установлено, что в случае полярных соединений, помимо чисто гомолитических процессов, приводящих к образованию радикалов, в полярных средах возможно протекание специфических гетеролитических реакций, например, реакций диссоциативного захвата электрона, то есть процессов, приводящих к разрыву химических связей и локализации заряда на полярных группах или ловушках матрицы. Естественно было ожидать, что строение полярной матрицы, степень ее дефектности, кристаллические, которые определяют возможность локализации ионных состояний в системе, будут оказывать существенное влияние на закономерности образования и гибели радикалов. Для экспериментальной проверки этого предположения В. К. Ермолаевым были детально исследованы вещества, которые можно получить как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Изучены закономерности образования и гибели радикалов в целом ряде углеводов, спиртов, алкилгалогенидов, а также в замороженных водных растворах некоторых органических веществ. Оказалось, что начальные выходы радикалов в этих системах зависят от фазового состояния, причем в аморфных веществах, как правило, выходы в 1,7—2 раза больше, чем в кристаллических. При переходе от кристаллических веществ к аморфным меняется не только эффективность образования радикалов, но и их строение, что было показано путем анализа спектров ЭПР. Кинетические закономерности образования радикалов также зависят от фазового состояния облучаемого вещества. Эти закономерности удалось объяснить в рамках представлений об изменениях в эффективности реакций возбужденных молекул с зарядами и дефектами при переходе от неполярных к полярным веществам.

Эти работы ведутся в лаборатории с помощью двух комплексов установок, позволяющих регистрировать спектры ЭПР непосредственно в ходе облучения вещества быстрыми электронами.

Дефекты кристаллической структуры оказывают существенное влияние не только на первичные радиационно-химические процессы образования радикалов, но и на закономерности их стабилизации и взаимное пространственное расположение в облученных веществах. Однако получить прямые данные о природе и концентрациях дефектов в молекулярных органических кристаллах и стеклах чрезвычайно сложно. Для этой цели обычно пользуются методами, дающими косвенную информацию, например, методом ЯМР или методом диэлектрических потерь. Разработана и освоена последняя методика для широкого диапазона температур и частот, применительно к изучению фазовых переходов в органических веществах, была сделана в нашей лаборатории В. А. Толкачевым. Это позволило ему выполнить исследование, где данные по размораживанию подвижности молекул вблизи дефектов были сопоставлены с результатами изучения кинетики гибели радикалов. В этой работе на большом числе объектов удалось установить четкую корреляцию между размораживанием подвижности молекул вблизи дефектов и температурной областью наиболее интенсивной гибели радикалов, образующихся при облучении молекулярных кристаллов. Отсюда был сделан вполне обоснованный вывод о том, что значительная часть радикалов стабилизируется вблизи дефектов, причем наиболее вероятно (как это следует из диэлектрических измерений), что такими дефектами являются поверхности раздела, дислокации и другие нарушения кристаллической структуры.

Новой областью химической радиоспектроскопии, которая была экспериментально разработана и интенсивно осваивается в настоящее время, является импульсная спектроскопия ЭПР — так называемый метод электронного спинового эха. Импульсная ЯМР-спектроскопия уже давно завоевала прочное место наряду с другими радиоспектроскопическими методами. Импульсный ЭПР-спектрометр спинового эха, пригодный для изучения свободных радикалов, был впервые в мировой практике научного приборостроения разработан в нашем

институте в лаборатории А. Г. Семенова. В отличие от стационарной ЭПР-спектроскопии, в случае спинового эха на образец, содержащий радикалы, воздействуют не непрерывно, а сериями сверхвысокочастотных импульсов, что приводит к вынужденному излучению — отклику спиновой системы на импульсное воздействие. Этот сигнал и называют спиновым эхом. Как во всякой импульсной методике, в спиновом эхе изучаются нестационарные (переходные) явления. В случае электронного парамагнитного резонанса это явление затуха-

ющего пространственного распределения радикальных продуктов радиолиза должно отражать пространственную геометрию развития первичных химических актов в твердых телах, впервые конструктивный подход для изучения этих явлений наметился с применением для этих целей релаксационных магнитных методов, и, в частности, метода электронного спинового эха. В совместной работе, выполненной А. М. Райцимрингом и сотрудником ИНХ СО АН СССР В. М. Моралевым, с помощью метода спинового эха, впервые удалось показать, что радикалы и атомы во многих веществах, образующиеся под действием альфа-лучей и других тяжелых частиц, действительно, локализованы в пространственно ограниченных областях вдоль трека заряженной частицы. Эти области, как следует из релаксационных данных, имеют поперечные размеры 100—120 Å, а средние расстояния между радикалами составляют 20—30 Å. Одним из существенных результатов этих исследований является то, что удалось установить закономерности изменения пространственного распределения радикалов с увеличением дозы облучения и в ходе химических превращений радикалов. Так, например, используя то обстоятельство, что легкие осколки радикалов, возникающие при фотолизе, диффундируют на достаточно большие расстояния, и затем, взаимодействуя с молекулами, дают новые радикалы, пространственно расположенные в других областях, удалось перейти от неравномерного трекового распределения к равномерному распределению радикалов по матрице. Эти работы, на наш взгляд, наметили широкие перспективы исследований в области элементарных химических процессов.

Прежде всего, появляется возможность изучать пространственное распределение радикалов в ходе химических реакций в твердых телах. Первые попытки в этом направлении показали на принципиальную возможность таких исследований. Большой теоретический интерес представляют также исследования трековых и шпоровых эффектов для действия на вещества частиц, возникающих в результате ядерных реакций, а также распада некоторых нестабильных изотопов, то есть проникающего излучения, обладающего разной удельной ионизацией в веществе. Помимо чисто теоретического интереса, эти задачи тесно смыкаются с общей проблемой нахождения методов управления и использования атомных излучений.

Не менее перспективным представляется применение электронного спинового эха в структурных исследованиях. Оно основано на анализе обнаруженных в нашей лаборатории модуляционных явлений в спиновом эхе. Оказалось, что спад сигнала спинового эха для многих систем, содержащих свободные радикалы, в определенных условиях испытывает периодические биения, причина которых — влияние различных магнитных взаимодействий на прецессию электронного спина в постоянном магнитном поле. Теоретический анализ этих явлений для свободных радикалов в

(Окончание на 4 стр.)



В лаборатории механизма цепных и радикальных реакций для изучения реакций в жидкой фазе широко применяются радиоспектроскопические методы. Студентка V курса естественного факультета НГУ Г. А. Конрабаева (снимок справа) за работой на спектрометре ядерного магнитного резонанса. Младший научный сотрудник Г. И. Скубневская (выпускница НГУ) за работой на спектрометре электронного парамагнитного резонанса.



(Продолжение.

Начало на 1 стр.).

Сотрудничество специалистов различных профилей оказалось очень плодотворным, и уже в начале 60-х годов отечественная промышленность начала серийный выпуск разработанного этой группой спектрометра ЭПР, которым в настоящее время оснащено большинство советских лабораторий, работающих в тех или иных областях химии. Благодаря этому прибору, обладающему достаточно высокой чувствительностью и устойчивостью в работе, что позволяет проводить надежные измерения на больших сериях образцов и в ходе химических превращений, стало возможно решение таких задач химической кинетики, которые до появления метода ЭПР вообще не могли быть сформулированы. Сюда относятся установление механизма образования и последующих химических превращений свободных радикалов при воздействии на вещество света и

стны уже на начальном этапе развития химической кинетики. В конденсированной фазе (жидкой и твердой) существует большое число процессов, для протекания которых не требуется непосредственного столкновения реагирующих частиц. К ним относятся реакции, протекающие через перенос электрона (окислительно-восстановительные реакции) и энергии (реакции с участием возбужденных частиц) по молекулам среды. Скорость таких элементарных реакций зависит от «электронной проводимости» реагирующих частиц и среды, в которой они находятся. Таким образом, представления об элементарном акте химической реакции в конденсированной фазе оказываются гораздо более сложными, чем в газовой, и в настоящее время еще только начинают разрабатываться.

Далеко не во всех сложных реакциях промежуточными продуктами являются атомы и свободные радикалы. В тех соединениях, где отдель-

ценные свойства, которые не всегда удается заранее предугадать. Так, например, большой интерес к органическим веществам с сильно развитой системой сопряженных связей при начале этих исследований в институте, был вызван их электрофизическими свойствами, стремлением создать органические полупроводники. Синтез большого числа мономерных и полимерных полиацетиленовых соединений и исследование их физических и химических свойств показали, что одни из них, наряду с перспективными электрофизическими свойствами, обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления углеводородов, другие — высокой физиологической активностью, третьи являются хорошими экстрагентами для извлечения цветных и редких металлов.

Очень много химических процессов, имеющих важное практическое значение, изучено настолько мало, что мы не можем сознательно ими



Директор Института химической кинетики и горения, член-корреспондент АН СССР А. А. Ковальский.

ЦЕЛЬ — НАУЧИТЬСЯ УПРАВЛЯТЬ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

ионизирующих излучений, исследование кинетики радикальных превращений в твердой фазе и на поверхности, изучение образования радикалов в быстрых жидкофазных реакциях и другие. Наряду с чрезвычайно высокой чувствительностью метода ЭПР к свободным радикалам (в ряде случаев удается зарегистрировать 10^{10} — 10^{11} свободных радикалов при общем числе молекул в исследуемом образце 10^{21} — 10^{22}), из спектров ЭПР можно извлекать очень важную информацию о строении свободного радикала и распределении плотности неспаренного электрона по различным атомам и химическим связям радикала. А именно наличие неспаренного электрона обуславливает высокую химическую активность свободных радикалов по сравнению с насыщенными молекулами. Таким образом, метод ЭПР дает и различные пути подхода к решению одной из центральных задач химической кинетики — установление связи строения реагирующих частиц с их реакционной способностью.

Еще более тонкие детали распределения электронной плотности в свободных радикалах, молекулах, ионах и комплексах позволяет исследовать метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Эти исследования направлены на изучение механизма элементарного химического акта в конденсированной фазе. Основные представления об элементарном химическом акте в газовой фазе не претерпели существенных изменений за последние десятилетия. Для того, чтобы молекулы (или атомы, свободные радикалы и другие частицы) прореагировали, они должны столкнуться. Если при этом столкновении они обладают нужной ориентацией и достаточной для преодоления активационного барьера энергией, то произойдет химическая реакция. Абсолютное большинство газофазных реакций протекает по радикально-цепному механизму. Это означает, что они состоят из большого числа отдельных элементарных стадий, каждая из которых является реакцией атомов или свободных радикалов и протекает по простым законам, которые были изве-

ные атомы и другие части молекул связаны между собой не ковалентными, а ионными связями, при разрыве этих связей образуются ионы (катионы и анионы), а также свободные электроны и дырки. Закономерности протекания таких реакций, а значит и способы направленного регулирования их скоростей, будут определяться уже реакционной способностью и другими свойствами ионов, электронов и дырок. А свойства этих частиц существенно отличаются от свойств атомов и свободных радикалов. Если для регулирования скорости цепной реакции пользуются инициаторами (веществами, распадающимися на свободные радикалы легче, чем основное вещество) для увеличения скорости реакции или ингибиторами (веществами легко реагирующими со свободными радикалами) для уменьшения скорости реакции, то для регулирования скорости термического разложения, фотоллиза, радиоллиза или других реакций ионных соединений тем же целям служит введение в реакционную систему доноров или акцепторов электронов, а также примесей, создающих катионные или анионные вакансии.

Фронт науки никогда не был равномерным. В отдельные периоды одни из разделов наших знаний продвигались быстрее и вырывались вперед, в другие периоды наоборот, казалось бы, отстающие участки знаний начинали быстро догонять и обгонять передовые. Также и среди химических процессов есть такие «счастливики», относительно которых можно сказать очень много, вплоть до подробного описания интимного механизма — как и через какие атомы и радикалы идет реакция и какими свойствами эти радикалы обладают. Наряду с этим имеется очень много процессов, для которых недостаточно изучены даже внешние так называемые формальные закономерности их протекания. Изучению этих процессов также вполне закономерно должно быть уделено соответствующее внимание. Наконец, имеется огромное количество веществ еще не существующих, которые только будут синтезированы и многие из них могут иметь новые весьма

управлять. В химических превращениях в большинстве случаев происходит выделение больших количеств тепла и наблюдается значительный разогрев. Большое выделение тепла приводит к резким неравномерностям температуры в реакционном пространстве и кардинальным образом влияет на скорость превращения. Без изучения физических процессов теплопередачи и диффузии во время реакции уже невозможно разбираться в закономерностях быстрых химических процессов — каковы, например, процессы горения. Разберем в качестве примера несколько подробнее горение обычного так называемого баллистического пороха. Нужно иметь в виду, что в данном случае мы имеем дело не с механической смесью двух или более реагентов, а с однородным веществом, каждая молекула которого может превращаться, распадаясь, независимо от другой. Это несколько упрощает задачу. Горение пороха происходит, главным образом, в тонком слое пламени, сосредоточенном вблизи его поверхности. Зная распределение температуры в пламени и измерив температуру поверхности пороха, можно твердо сказать, что львиная доля тепла выделяется в газовой фазе, а, следовательно, и химическое превращение в основном происходит в газе. Известно, к тому же, что скорость горения сильно зависит от давления в окружающей среде, а именно — растет с давлением. Казалось бы, очевидно отсюда, что скорость горения задается реакцией в газовой фазе. Математическая теория горения легко летучих взрывчатых веществ, разработанная академиком Я. Б. Зельдовичем, базировалась на представлении, что ведущим процессом, задающим темп горения, является реакция в газовой фазе, а в конденсированной фазе процесс практически пренебрежимо мал. В процессе горения к поверхности пороха за счет теплопроводности из зоны пламени подается тепло, которое и испаряет порох, поддерживая таким образом горение. В результате мы должны сделать заключение, что скорость горения пороха определяется процессом, идущим в газовой фазе вблизи

максимальной температуры реакции. Чтобы изменить скорость горения, мы должны в данном случае повлиять на скорость реакции в ее заключительной стадии. Можно спросить, а так ли нужно знать такие детали горения? Как видим, для того, чтобы научиться регулировать скорость горения в нужном направлении, знание этих деталей совершенно необходимо. Рассмотренная схема приводит к устойчивому горению лишь в сравнительно узком интервале физических условий, что не согласуется с опытом. Это касается веществ, кипящих при относительно низких (200 — 300°C) температурах... Тем более эта схема неприменима к веществам малолетучим, кипящим при высоких температурах. Как показал опыт, температура поверхности горящих веществ такого рода остается сравнительно низкой, далеко не достигающей температуры кипения. Как же представить себе схему такого процесса? По-видимому, в конденсированной твердой или жидкой фазе идет разложение с образованием газов. При некоторой достаточной скорости образующейся газовой струи происходит распыление или разбрызгивание основной части вещества с образованием аэрозоля. Почему возможно химическое превращение со сравнимой скоростью как в газовой, так и в конденсированной фазе? В первой имеет место высокая температура, задающая быстрое превращение, но из-за малой плотности идет относительно малое выделение тепла в единице объема. В случае конденсированной фазы, плотность которой в сотни и тысячи раз больше, мы имеем обратное соотношение. В аэрозольной области вблизи поверхности средняя плотность невелика и приближается к плотности газа, а температура также еще мала и близка к температуре поверхности. В этой области выделяется мало тепла. Легко представить себе, что эта зона будет служить своего рода тепловой изоляцией поверхности и практически сводить к нулю тепловое взаимодействие между пламенем и конденсированной фазой. В этом случае темп горения будет определяться тем, сколько вещества в единицу времени успело прореагировать в конденсированной фазе и прев-

ратиться в аэрозоль. Нетрудно понять, что методы управления скоростью горения должны быть совершенно отличны в последнем случае от методов управления в случае, когда ведущей является газовая реакция. Не исключено, что в последнем случае влияние на скорость горения химической природы может отступить на второй план. И закономерности горения будут определяться физическими закономерностями, в частности, закономерностями образования аэрозоля. И во всяком случае, для управления процессом горения нужно уметь воздействовать на начальную фазу превращения, идущего при относительно низких температурах.

В последнее время все большее распространение принимает применение ядовитых химикатов, в сильно диспергированном аэрозольном состоянии для борьбы с вредителями растений. Здесь существенно знать не только закономерности образования аэрозолей, но особенно нужно знать изменение концентрации и дисперсности аэрозоля с течением времени. Если мы возьмем в качестве примера аэрозоля дым от костра, то достаточно понаблюдать очень недолгое время, чтобы убедиться, — о каких-либо закономерностях распространения не приходится говорить: мы увидим лишь, как совершенно случайно порывы ветра будут его рассеивать. В то же время совершенно очевидно, что можно говорить о закономерностях распространения и рассеяния облаков. Следовательно, чтобы изучить поведение аэрозолей и научиться применять их для обработки поля или леса, необходимо научиться создавать целое аэрозольное облако, которое длительно существовало бы и перемещалось по ветру, очищало заданную площадь от вредителей. Решение этой задачи началось с конструирования генератора аэрозолей большой производительности, создающего облако протяженностью в несколько километров за несколько десятков минут. Аэрозольное облако, создаваемое генератором в направлении, перпендикулярном ветру, первоначально в виде цилиндра постепенно размывается во все более и более широкую полосу, которая распространяется по

(Окончание на 7 стр.).

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

(Окончание. Начало на 2 стр.)

твердых матрицах дали сотрудники нашего института К. М. Салихов и Г. М. Жидомиров, а систематические экспериментальные исследования выполнены В. Ф. Юдановым. Удалось показать, что метод спинового эха можно с успехом использовать для изучения сверхтонких взаимодействий радикалов с ядрами окружающих их молекул, магнитных взаимодействий внутри радикала, обменных и диполь-дипольных взаимодействий между радикалами в твердых матрицах. Например, этим методом можно определить средние эффективные расстояния магнитных ядер матрицы от парамагнитной частицы и таким способом установить структуру ближайшего окружения парамагнитного центра, определить параметры, характеризующие диполь-дипольное и обменное взаимодействие в бирадикалах, точно определить величины констант анизотропного сверхтонкого взаимодействия.

Одним из очень удобных и интересных в ряде отношений способов генерации радикалов при низких температурах является фотолиз комплексов переходных металлов. В этих процессах радикалы возникают в результате фотопереноса электрона от лиганда на центральный ион или от иона на молекулы растворителя. Изучение этих процессов важно и само по себе — как создание научной основы для поиска эффективных путей преобразования световой энергии в химическую. В качестве примера рассмотрим фотолиз двухвалентного железа в кислой среде при температуре жидкого азота. При облучении коротковолновым светом происходит фотоперенос электрона от иона металла к молекулам воды, в результате чего образуется атом водорода и ион трехвалентного железа. Атомарный водород обладает достаточно низкой реакционной способностью при температуре жидкого азота, и его спектр ЭПР легко регистрируется. Весьма интересной особенностью процесса, подтвержденной этими исследованиями, выполненными в нашей лаборатории Н. М. Бажиным, является образование комплексов между атомом водорода и ионом двухвалентного железа. Эти комплексы играют важную роль в механизме фотохимического восстановления воды в присутствии ионов переходных металлов.

Глубокое понимание механизмов фотопереноса электрона невозможно без количественного исследования закономерностей элементарного акта процесса. С этой целью в лаборатории начато систематическое исследование квантовых выходов реакций фотопереноса электрона с участием ионов переходных металлов и их комплексов при монохроматическом облучении и регистрации продуктов фотолиза методом ЭПР. Результаты, полученные В. Ф. Плюсниным показывают, что в ряде случаев (например, для комплексов четырехвалентного церия) квантовые выходы могут быть довольно высокими, а спектральная чувствительность реакции сдвинута в длинноволновую область, что может иметь практическое значение.

К числу наиболее важных задач лаборатории на ближайшее будущее относится дальнейшее освоение и внедрение в практику исследований метода электронного спинового эха, применение электронных вычислительных машин для автоматизации, анализа и обработки радиоспектроскопических данных, освоение целого ряда спектроскопических и других методов, которые позволяют получать комплексную физико-химическую информацию о свойствах радикалов.

Ю. ЦВЕТКОВ,
кандидат химических наук.



В. И. ЛЕНИНУ ПОСВЯЩАЕТСЯ

ДЕНЬ НАУКИ 18

Слабые взаимодействия и элементарный химический акт

В ПОСЛЕДНИЕ годы в различных областях теоретической химии проявляется особый интерес к группе проблем, которые можно объединить общим понятием — слабые взаимодействия. Слабыми в химии принято считать такие межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, энергия которых значительно меньше энергии химической связи и которые имеют порядок энергии теплового движения или меньше.

Около десяти лет назад академиком Н. Н. Семеновым и покойным академиком В. В. Воеводским были высказаны соображения, указывающие на решающую роль именно таких, слабых взаимодействий в протекании некоторых элементарных реакций в конденсированной фазе. К примеру, элементарный акт переноса электрона или энергии возбуждения в конденсированной фазе между двумя реагентами может произойти и без их непосредственного контакта. Протекание таких реакций обеспечивается весьма слабым перекрыванием волновых функций реагентов, которые могут простираться на значительные расстояния, охватывая и окружающие молекулы среды. Естественно, что структура среды, степень ее упорядоченности в этом случае также должны существенно влиять на скорость процесса. Упорядоченное же расположение молекул в конденсированной фазе, в свою очередь, обеспечивается слабыми межмолекулярными взаимодействиями, которые, благодаря их коллективному характеру, могут приводить к структурированию даже в жидкофазных системах.

Соображения такого рода послужили основанием для постановки прямых экспериментальных исследований и их роли в элементарных химических реакциях. Эти исследования были начаты в ИХиГ по инициативе В. В. Воеводского после переезда его лаборатории в Новосибирск.

Структурные исследования развивались в двух основных направлениях. Одно из них — это изучение прямыми физическими методами далекой делокализации электронных орбит в химических активных частицах — свободных радикалах, ионах-радикалах, комплексных ионах. Важным обстоятельством, обеспечившим развитие работ в этом направлении, было появление и быстрое внедрение в химию двух радиоспектроскопических методов — метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Эти два метода, в отличие от других физических методов, позволяют получить информацию непосредственно о строении орбиты неспаренного электрона. Источником этой информации является сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядрами частицы, которые служат своеобразными микрозондами, позволяющими детектировать неспаренный электрон в той или иной части молекулы.

Лет 5—6 назад стало ясно, что для регистрации дальних сверхтонких взаимодей-

ствий особенно перспективен метод ЯМР, который в то время только еще начал применяться для изучения парамагнитных частиц. Поэтому развитию этого метода было уделено особое внимание. Особенно важно было дополнить опробованный в таких исследованиях метод протонного резонанса методами исследования ядерного резонанса на других ядрах, так как это давало возможность получить полную «карту» электронной орбиты. С этой целью были выполнены специальные методические и приборные разработки. Наиболее важной из них была разработка аппаратуры для регистрации ЯМР C^{13} в парамагнитных частицах, которая впервые позволила получить данные о делокализации орбит по углеродному скелету органических лигандов (Институт автоматики и электрометрии).

Наиболее важным общим итогом проведенных с помощью различных вариантов метода ЯМР исследований явился вывод о том, что орбиты неспаренных электронов простираются на значительные расстояния. Так, в свободных радикалах присутствие неспаренного электрона удается зарегистрировать даже на атомах, отделенных пятью-шестью насыщенными связями от парамагнитного центра. В органических лигандах, окружающих парамагнитный ион, неспаренный электрон нередко обнаруживается на расстояниях до десяти связей от иона. Очевидно, и эти расстояния — всего лишь предел чувствительности метода, а не действительная граница электронной орбиты. Интересно, что при определенных условиях сигма-связи могут обеспечить почти столь же эффективную делокализацию электронной орбиты, что и система сопряженных связей. Таким образом, общепринятая точка зрения о том, что далекие взаимодействия могут эффективно передаваться только по системе сопряженных связей, очевидно, имеет исключение.

Хорошо известно, что применение нового метода в новой области исследований часто приводит к результатам, выходящим за рамки первоначально поставленной задачи. Далекая делокализация электронных орбит, как оказалось, чрезвычайно чувствительна к геометрии взаимного расположения связей. Выявление стереоспецифических закономерностей является средством определения геометрической структуры парамагнитных частиц в разбавленных растворах, где в отличие от кристаллов, применение рентгенографических ме-

тодов не эффективно. Другая проблема, в решении которой появились новые возможности — это вопрос о природе связи в комплексных соединениях, который является сейчас центральным вопросом структурной неорганической химии. С помощью ядерного резонанса здесь удалось получить чрезвычайно точные сведения о степени ковалентности связи металл-лиганд в комплексе, что позволило проследить за влиянием природы лиганда на характер этой связи. Наконец, при обобщении полученного материала и сопоставлении его с литературными данными удалось установить количественные связи между характеристиками спектров ЭПР и ЯМР таких различных по природе частиц, как свободные радикалы, парамагнитные комплексы и просто диамагнитные молекулы. Эти закономерности позволяют предсказывать важные особенности спектров еще не изученных частиц.

Второе направление исследований связано с выяснением роли слабых взаимодействий в строении растворов. Хорошей моделью для этого являются водные системы. Известно, что очень многие свойства воды являются странными, не похожими на свойства других жидкостей. Такое уникальное поведение воды отличный стимул для размышлений и дает в руки исследователя модель, в которой требуют объяснения не мелкие детали, а самые основные черты поведения. Обилие нетривиальной информации, которую составляет вода, позволяет построить для нее феноменологическую картину строения значительно быстрее, чем для других жидкостей.

Уже давно понято, что все странные свойства воды объясняются взаимодействиями между ее молекулами, осуществляемыми через водородные связи. Современные модели структуры воды исходят из идеи, высказанной Берналом и Фаулером, что воду можно представить как своеобразный нерегулярный кристалл, мгновенная структура которого похожа на несколько искаженную тепловым движением структуру льда. Это позволяет говорить о структуре жидкости в таком же смысле, что и о структуре кристалла.

Наши исследования привели к уточнению такого представления. Имеется много аргументов в пользу того, что квазикристаллическая структура пронизывает не весь объем воды, но ограничена достаточно малыми областями — глобулами. Таким образом, жидкая вода является как бы аналогом поликристалла. Квазикристаллические глобулы, со-

стоящие, по-видимому, из нескольких сотен молекул, являются коллективными образованиями: каждую молекулу внутри глобулы нельзя рассматривать отдельно от остальных, но молекулы в разных глобулах не «чувствуют» друг друга. Распадение единой кристаллической структуры на глобулы является следствием слабости межмолекулярных сил, которые не могут в жидкости противостоять тепловому движению и удержать все молекулы в рамках одной коллективной системы.

Такие выводы мы получили, исследуя не чистую воду, а водные растворы неэлектролитов. Характер разрушения неэлектролита о м структуру воды, который регистрировался с помощью спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, оказался весьма прихотливым и в силу этого дающим много информации, касающейся как свойств воды, так и строения растворов. Оказывается, что добавление неэлектролита (спиртов, ацетона, диоксана) к воде приводит к двум явлениям. При малых концентрациях неэлектролита происходит стабилизация взаимодействий между молекулами воды за счет того, что становится возможной более выгодная структура водородных связей и более оптимальная упаковка глобул. При средних концентрациях неэлектролита в растворе возникает микрорасслаивание: неэлектролит не выгодно разрушать глобулы воды, и он образует отдельную фазу, прослаивающую глобулы. Таким образом, мы приходим к выводу, что водные растворы в определенных условиях имеют гетерогенный характер.

Описанные выше результаты структурных исследований позволили провести направленные поиски проявлений слабых взаимодействий в химических реакциях. При этом было чрезвычайно важно подобрать модельные процессы, по возможности нечувствительные к влиянию других факторов. Для моделирования взаимодействия реагентов при их столкновении в растворе были выбраны такие элементарные процессы, как спиновый обмен и реакции позитрония — атома, образованного позитроном и электроном.

Проведенные исследования показали, что скорость элементарных процессов такого типа действительно определяется перекрыванием электронных орбит взаимодействующих частиц. При этом удалось дать физическое обоснование и охарактеризовать количественно понятие «электронной проводимости» лигандов, применяемое в химии при описании окислительно-восстановительных реакций комплексных соединений.

Упомянутые модельные процессы оказались также удобными и для выяснения влияния структурных особенностей растворов на вероятность элементарного акта. Так, обнаружено, что в области стабилизации структуры воды малыми добавками спиртов реакционная способность позитрония падает более чем на порядок. В этой же области составов были найдены кинетические аномалии и для обычных окислительно-восстановительных реакций. Работы в области моделирования химических реакций находятся сейчас в начальной стадии. Их целью является выяснение природы влияния слабых взаимодействий на элементарный акт, поиск путей использования этих явлений для управления скоростями химических реакций.

Ю. МОЛИН,
кандидат химических наук.

Ю. НАВЕРУХИН,
кандидат физико-математических наук.

ОСНОВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ БУДУЩЕГО

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА—НОВАЯ ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОБЛАСТЬ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В НАСТОЯЩЕЕ время изучение твердого тела, его физических свойств, реакционной способности и каталитической активности привлекает все большее внимание химиков и физиков. И это не случайно.

Многие стадии металлургических процессов, например, процессов, происходящих при обжиге руд и их восстановлении; получение высокоактивных окислов вольфрама, молибдена, ванадия, рения и других элементов, являются химическими реакциями в твердой фазе.

Термический распад нитридов циркония, гафния, тория в твердой фазе — основной метод получения в особо чистом виде этих элементов, широко используемых в современной технике.

С наличием твердофазных химических процессов приходится считаться и при проведении таких распространенных технологических операций, как измельчение и растирание твердых тел. Исследования последних лет показали, что изменение реакционной способности твердых тел, которое происходит при этом, не сводится только к увеличению поверхности порошка, но и приводит к повышению реакционной способности за счет образования дефектов.

Химические реакции в твердой фазе происходят при взаимодействии двух твердых тел гораздо чаще, чем это предполагалось ранее, и поэтому во многих случаях износ твердых тел при ударе, трении и других видах механической обработки определяется не только физическими, но и химическими факторами. Особенно возрастает роль химических факторов в определении устойчивости к износу твердых тел при переходе от металлов к неметаллическим материалам.

Химические реакции в твердой фазе могут быть успешно использованы, и в ряде случаев уже используются, для получения элементов счетно-решающих устройств, печатных схем и других важных приборов и устройств, используемых в современной радиотехнической и электронной промышленности.

Изучение кинетики и механизма топохимических реакций позволит значительно продвинуться в области получения новых видов жаропрочных материалов и терморегулирующих покрытий для космической техники, сверхзвуковой авиации.

В связи с ограничениями в отношении потребления воды и вообще других растворителей химические процессы в твердой фазе должны составлять основу многих технологических процессов будущего.

Прототипом таких процессов могут служить, например, свето- и термопроявляемые фотографические эмульсии, не требующие для получения фотографического изображения жидкости вообще, или окисно-серебряные поглотители углекислого газа, применяемые в подводных лодках.

Твердофазные реакции являются одним из основных путей получения высокоактивных катализаторов и адсорбентов для химической промышленности, ферритов для радиотехники, различного рода строительных материалов.

Во многих случаях изучение химических процессов в твердой фазе позволяет моделировать геологические процессы, что имеет важное значение

для экспериментальной геологии и минералогии.

Вместе с этим механизм протекания реакций, их кинетика слабо изучены. Дело в том, что детальное изучение механизма и динамики этих реакций началось сравнительно недавно: в двадцатых-тридцатых годах нашего столетия, в то время как кинетика и механизм химических реакций в жидкостях и газах изучаются уже в течение более ста лет, вслед за утверждением в физике основных положений молекулярно-кинетической теории.

Другой причиной слабой изученности этих реакций являются их сложность и необычность. Обычно химические реакции принято рассматривать как следствие атомных или молекулярных столкновений, происходящих по определенным статистическим законам. При этом считается, что реагирующие вещества в начальный момент обычно бывают смешаны на атомно-молекулярном уровне, и реакция происходит во всем объеме реакционной смеси одновременно. Развитие таких реакций не зависит от пространственных координат, являясь лишь функцией времени.

Положение коренным образом изменяется при переходе к изучению реакций в твердых телах. В твердом теле молекулы, атомы или ионы, образующие кристалл, жестко закреплены в узлах кристаллической решетки и поэтому характеризуются гораздо меньшей подвижностью по сравнению с тем, как это имеет место в жидкостях и газах. С другой стороны, наличие кристаллической решетки в ряде случаев обеспечивает более быстрое перемещение возбужденных состояний и электронов в твердом теле. Обычно реакция в твердых телах начинается с отдельных, наиболее активных мест поверхности и протекает затем преимущественно в области, представляющей границу раздела между веществом и твердым продуктом реакции. Поэтому при описании протекания процесса во времени существенно учитывать не только его временные координаты, но и пространственные.

Так как химические реакции в твердой фазе локализованы в пределах межфазной поверхности, скорость процесса пропорциональна величине этой поверхности в каждый данный момент времени. Обычно химические реакции в твердой фазе начинаются на отдельных точках внешней (или внутренней) поверхности кристалла, характеризующихся повышенной химической активностью. Результатом этого является образование реакционных ядер, за счет роста которых происходит дальнейшее развитие реакции. На этой стадии топохимических реакций межфазовая поверхность становится суммой зон, образованных всеми реакционными ядрами, возникающими во времени.

С определенного момента растущие ядра начинают сливаться, величина реакционной зоны, достигнув максимального значения, сокращается. Скорость реакции для этой стадии определяется сокращением реакционной зоны по ходу процесса.

Общую схему протекания топохимических реакций следует рассматривать как первое приближение; в применении к каждому конкретному слу-

чаю она требует внесения дополнений. Такими дополнениями могут быть, например, учет соотношения между скоростью образования и роста ядра, проявление анизотропии их роста, размножение реакционных ядер по ходу их развития, перекрывание их и т. д.

В случае некоторых химических реакций в твердых телах (например, при протекании реакции в смесях твердых веществ, при окислении металлов) процесс может лимитироваться не скоростью химической реакции, а скоростью диффузии реагирующих атомов или ионов через слой образующегося твердого продукта. В этих случаях реакция описывается уравнениями, являющимися частными случаями уравнения Фика для диффузионных процессов.

Все это приводит к тому, что протекание химических реакций в твердой фазе и возможности их исследования сильно отличаются от тех, которые имеют место в жидкой и газовой фазе.

Так, например, если изучать термодинамику этих процессов, сразу приходится сталкиваться с тем обстоятельством, что вследствие диффузионных затруднений равновесие в твердой фазе очень часто не доходит до конца. Нередко происходит образование ложных равновесий. Благодаря этому можно получить два твердых вещества, совершенно одинаковых по составу, но отличающихся друг от друга значением термодинамического потенциала или свободной энергии. Это значительно осложняет проведение термодинамических исследований в твердых телах.

С немалыми трудностями приходится сталкиваться и при изучении кинетики химических реакций в твердой фазе. Так как в этом случае скорость реакции зависит не только от времени, но, как это уже отмечалось, и от характера развития реакционной зоны в пространстве, кинетический анализ подобного рода процессов чрезвычайно трудное дело.

Обычно принято считать, что на скорость химических реакций в газовой и жидкой фазах влияют температура, давление и присутствие катализаторов. Если реакция протекает в твердой фазе, на ее скорость, кроме упомянутых факторов, сильное влияние оказывают реальная структура твердого вещества, наличие в нем различного рода нарушений и дефектов. Это приводит к значительной зависимости реакционной способности твердого тела от способа получения, его предварительной термической, химической и радиационной обработки, что в ряде случаев может быть причиной плохой воспроизводимости результатов опытов при исследовании химических процессов в твердой фазе.

Все эти обстоятельства затрудняют проведение исследований химических реакций в твердых телах.

С другой стороны, эти же обстоятельства создают дополнительные возможности использования этих процессов для решения прикладных задач.

Так, используя трудности достижения равновесных состояний, мы можем получать твердые вещества, характеризующиеся повышенной реакционной способностью, в высокоактивной форме, практически не изменяя их состава. Таким образом, могут быть получены высокоактивные ката-

лизаторы, сорбенты, ингредиенты для металлокерамических процессов и т. д.

Изменяя условия для образования реакционных ядер в твердофазных процессах в одних случаях и скорость их роста в других, мы можем получать твердый продукт не только заданного химического состава, но и с заданной морфологией. Таким образом, можно регулировать размер частиц продукта реакции, их взаимное расположение, характер контакта между ними, их габитус и т. д. Это имеет большое значение при практическом использовании твердых реакций в металлургии, фотографическом процессе, получении молекулярных сит.

Используя особенности кинетики химических реакций в твердой фазе, можно было бы создать ряд принципиально новых химических производств, в которых бы технологический процесс полностью или частично исключал бы такие традиционные операции химической технологии, как плавление, кристаллизация, выпаривание и т. д.

Наконец, влияние дефектов в кристаллах на реакционную способность твердых тел может быть во многих случаях использовано для разработки новых методов регулирования скорости таких важных в практическом отношении процессов, как термостабильность взрывчатых веществ и компонентов твердых топлив, чувствительность фотографических материалов, устойчивость к действию тепла и излучения различных конструкционных материалов и т. д.

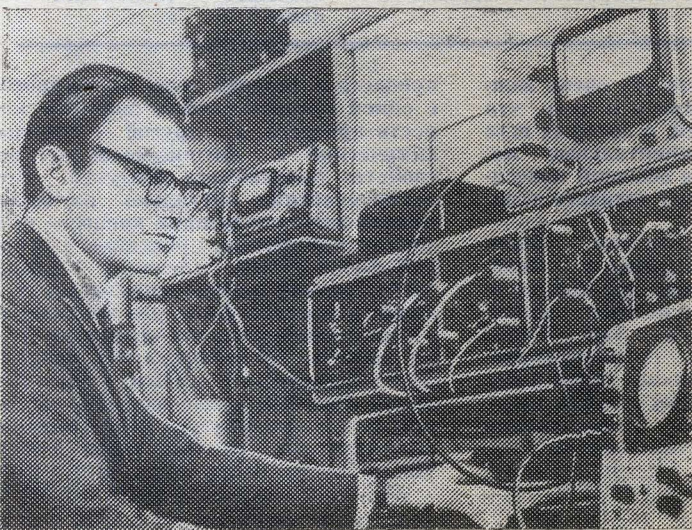
Все это, вместе взятое — слабая изученность процессов, протекающих в твердой фазе, и совершенно новые и важные области их практического использования — явились стимулом быстрого развития лабораторий и даже научных центров в области химии твердого тела.

Одна из таких лабораторий — кинетики химических реакций в твердой фазе — создана в институте в 1964 году.

Главным направлением исследования лаборатории явилось использование физических методов для направленного регулирования скорости химических реакций в твердой фазе. Для этих целей была использована зависимость реакционной способности твердых веществ от наличия в них различного рода дефектов. В ходе проводившихся в лаборатории работ было выяснено, что одни и те же дефекты влияют по-разному на скорость химической реакции в твердой фазе в зависимости от особенностей ее механизма.

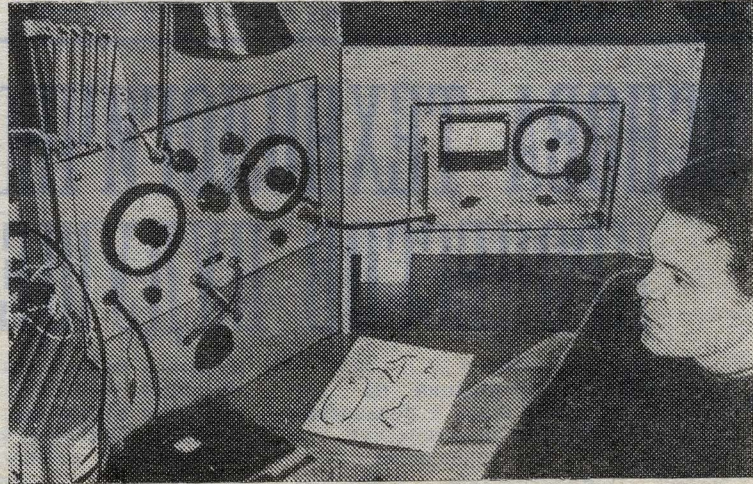
Это сразу открывало возможности научного подхода к регулированию с помощью дефектов скоростей тех реакций, механизм которых был известен. Если, например, реакция связана с переносом электрона (или на языке, принятом в химии, она является реакцией окисления — восстановления), ее удобнее регулировать, изменяя концентрацию точечных дефектов. Реакциями же других типов, не связанными с переносом электронов или ионов, оказывается более удобно управлять, варьируя в кристалле вид и концентрацию кристаллографических дефектов. Полученная таким об-

(Окончание на 6 стр.).



Для изучения структуры твердых веществ в связи с их реакционной способностью в институте используется метод диэлектрической спектроскопии. Младший научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов В. А. Толкачев (на снимке справа) изучает структуру органических веществ.

Младший научный сотрудник лаборатории кинетики химических реакций в твердых телах В. К. Журавлев (снимок слева) за изучением кинетики распада ионных кристаллов.





В. И. ЛЕНИНУ ПОСВЯЩАЕТСЯ

ДЕНЬ НАУКИ 18

ПРИБОРЫ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ В ХИМИИ

ОСНОВНОЙ физической характеристикой состояния частиц, из которых построено любое вещество, — ядер атомов, электронов, атомов, молекул — является величина их энергии. Одна и та же частица может иметь различную энергию, однако, по представлениям современной физики, величина этой энергии не может быть произвольной. Каждый тип частиц может занимать только вполне определенный ряд дискретных уровней энергии, зависящий от устройства этих частиц. Ряд дискретных уровней энергии, которые может иметь частица, принято называть энергетическим спектром частицы. Зная энергетический спектр частиц данного вещества, мы можем сказать, из чего состоит это вещество.

Изучением энергетических спектров частиц занимается спектроскопия. По внутренним причинам или под действием внешних сил частицы могут скачкообразно переходить с одного уровня энергии на другой. Если частица переходит с низшего уровня на соседний, более высокий, это сопровождается поглощением энергии внешнего электромагнитного поля, которое вызвало этот переход. Если частица переходит с верхнего уровня на более низкий уровень, то освободившаяся энергия излучается ею в виде электромагнитной волны. Чем на большую величину изменяется энергия, или, как говорят физики, чем больше расстояние между энергетическими уровнями, тем короче длина волны. Измеряя длину волны поглощаемых или излучаемых веществом электромагнитных колебаний, спектроскопия позволяет тем самым определить его энергетический спектр.

Радиоспектроскопия занимается изучением наиболее слабых переходов, соответствующих частотам колебаний от килогерц до длин волн в доли миллиметра. Химические превращения обычно связаны с малыми изменениями энергии частиц, вызванными взаимодействием электронов внешней оболочки атомов и молекул. Поэтому радиоспектроскопия является одним из основных методов в современных химических исследованиях. Особенно широкое применение в химических исследованиях получил метод магнитной радиоспектроскопии.

Магнитная радиоспектроскопия использует явление

магнитного резонанса, открытого в 1944 году советским ученым Е. К. Завойским. Суть этого явления заключается в следующем. Электрон и ядра атомов некоторых элементов имеют магнитный момент, то есть представляют собой некие микроскопические магнитики. Если частицу, имеющую магнитный момент, поместить в постоянное магнитное поле, то, в зависимости от ориентации частицы относительно силовых линий магнитного поля, ее энергия будет иметь различную величину. Частица, ориентированная так, что ее магнитный момент совпадает с направлением силовых линий, имеет минимальную энергию. Наибольшую энергию имеют частицы, магнитный момент которых ориентирован против силовых линий. Поскольку, как уже говорилось, энергия частицы не может иметь произвольную величину, а должна иметь вполне определенные дискретные значения, то, следовательно, частица также не может произвольно и ориентироваться в магнитном поле. Таким образом, у частицы, имеющей магнитный момент, магнитное поле приводит к появлению минимум двух так называемых магнитных энергетических уровней. Важно отметить, что разность энергий между этими уровнями пропорциональна величине магнитного поля. Кроме того, она пропорциональна величине магнитного момента частицы. В связи с этим длина волны электромагнитных колебаний, которые поглощает или испускает частица при переходах с одного магнитного уровня на другой (т. е. при изменении ориентации частицы), зависит от напряженности магнитного поля и типа частиц. При практически используемых в настоящее время магнитных полях переходы электрона можно обнаружить по поглощению или излучению волн в сантиметровой или миллиметровой диапазонах радиоволн.

Поскольку магнитный момент ядер значительно меньше момента электрона, то ядерные переходы при тех же полях наблюдаются в диапазоне длин волн от нескольких десятков метров до долей метра. Из-за такого сильного различия в длинах волн техника электронного магнитного

резонанса существенно отличается от техники ядерного резонанса, хотя физически это родственные явления.

В реальных веществах большинство электронов располагаются таким образом, что они попарно компенсируют свои магнитные моменты, и поэтому с помощью магнитного резонанса их обнаружить нельзя. В процессе химических превращений некоторые пары разрываются, что и позволяет с помощью магнитного электронного резонанса следить именно за теми электронами, которые ответственны за эти превращения. Методом магнитного резонанса можно изучать как твердые и жидкие вещества, так и вещества в газообразном состоянии.

Современный спектрометр магнитного резонанса состоит из довольно мощного электромагнита (иногда применяются постоянные магниты), генератора радиоволн, работающего обычно на фиксированной волне, устройства, куда помещается исследуемый образец (колебательный контур), приемника радиоволн и регистрирующего устройства. Напряжение радиочастотных колебаний с выхода генератора поступает в колебательный контур. К последнему подключен также вход приемника радиоволн. К выходу приемника подключается регистрирующее устройство. Колебательный контур с исследуемым образцом размещается в межполюсном зазоре электромагнита. При регистрации магнитного резонанса поле электромагнита специальным устройством медленно изменяется, это приводит соответственно к медленному изменению разности энергий между магнитными уровнями. В момент совпадения длины волны, соответствующей магнитным переходам частиц, с длиной волны генератора радиоволн исследуемый образец поглощает энергию, излучаемую генератором. В результате на выходе колебательного контура напряжение радиочастотных колебаний изменяется, что улавливается приемником и отмечается регистрирующим устройством. Регистрирующее устройство записывает величину погло-

щения, ширину зоны поглощения и величину магнитного поля, при котором произошло поглощение.

Во многих практически важных случаях концентрация в образце активных частиц, создающих магнитный резонанс, оказывается очень малой. Поэтому проблемой номер один при создании спектрометров магнитного резонанса является повышение их чувствительности. Чувствительность ограничивается внутренними электрическими шумами в спектромет-

Решением некоторых из перечисленных основных проблем занят небольшой коллектив нашей лаборатории. Кроме этого, у нас проводятся исследования возможности создания принципиально новых методов магнитной радиоспектроскопии.

В качестве практического выхода, который получен на основе работ лаборатории, можно отметить следующее. Сравнительно недавно у нас был разработан новый спектрометр электронного магнитного резонанса под условным

названием «ЭПР-3». На важнейшие устройства этого спектрометра институтом получено два авторских свидетельства. По заключению специальной комиссии Президиума АН СССР, спектрометр в целом стоит на уровне лучших зарубежных образцов, а по некоторым показателям превышает их. С помощью Опытного завода СО АН СССР организован выпуск опытной серии этих спектрометров. Головной образец серии в 1969 году был направлен в Москву в Институт химической физики АН СССР, откуда получен очень хороший отзыв о работе спектрометра. В ближайшее время приборами опытной серии предполагается укомплектовать соответствующие лаборатории нашего института, а также некоторые другие исследовательские организации страны. Предложение о промышленном выпуске спектрометров «ЭПР-3» было направлено в Госкомитет по науке и технике СМ СССР.

Ширина зоны поглощения бывает очень малой. Это выдвигает чрезвычайно высокие требования к однородности и стабильности магнитного поля в зазоре электромагнита. Создание такого поля — не менее важная и сложная задача, чем повышение чувствительности, особенно в ядерном магнитном резонансе.

Для создания магнитного поля высокой однородности полюса электромагнита изготавливаются из очень однородного по структуре материала. В процессе изготовления они проходят специальную термическую обработку. Точность и чистота обработки полюсов должны быть такие же, как у оптических линз. При сборке параллельность между полюсами магнита должна выдерживаться с точностью до долей микрона. Для создания стабильного во времени магнитного поля применяют сложные автоматические электронные устройства, от которых производится питание обмоток электромагнита. В ряде случаев электромагнит помещают в термостат. В последние годы вместо электромагнитов стали применять соленоиды из сверхпроводящих материалов.

Много внимания при создании современных спектрометров уделяется также повышению производительности труда при их эксплуатации. С этой целью в спектрометры вводятся устройства, позволяющие соединять их с управляющими и вычислительными электронными машинами.

В нашей лаборатории впервые в Советском Союзе разработан новый тип спектрометра электронного магнитного резонанса — спектрометр спинового эха. При его создании пришлось решить ряд сложных задач в области техники сверхвысокочастотных колебаний, импульсной техники и техники измерений. В отличие от описанных выше спектрометров, которые регистрируют поглощение, спектрометр спинового эха регистрирует излучение электромагнитной волны, вызванное электронными переходами в изучаемом образце. Такой спектрометр дает новую дополнительную информацию о взаимодействии магнитных частиц друг с другом и окружающей средой. На спектрометре получен ряд результатов, о которых докладывалось на некоторых международных конференциях. Экземпляр спектрометра электронного спинового эха по договору был изготовлен для одного из подмосковных институтов, откуда был получен также хороший отзыв о работе прибора.

А. СЕМЕНОВ,
кандидат технических наук.

ОСНОВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ БУДУЩЕГО

(Окончание. Начало на 5 стр.).

разом вначале информация на модельных системах была использована затем для решения практических задач, например, для управления термической стабильностью некоторых ионных солей, используемых в химической технологии. Другим важным следствием из проведенных работ

являлось то, что была показана возможность — по характеру влияния дефектов в кристалле на скорость процесса в твердой фазе — судить об особенностях механизма реакции и использовать исследование влияния дефектов как ценный инструмент для изучения твердофазных процессов. При исследовании химических про-

цессов в твердой фазе это очень важно, особенно, если иметь в виду, что в силу тех трудностей, о которых шла речь, многие экспериментальные методы, применяемые в обычной классической химии, в химии твердого тела, — неприменимы.

Пользуясь таким методом, были получены ценные сведения о механизме как относительно простых (термическое разложение ионных солей, фотолиз и радиолит их), так и более сложных процессов (механохимические реакции, процессы, происходящие в треках тяжелых частиц высоких энергий, явления, происходящие при импульсном сжатии вещества).

Следующий этап изучения и использования этих процессов — выявление возможности направленного регулирования топографии развития

процесса в твердом теле, от которого, с одной стороны, может зависеть скорость процесса, а с другой — многие химические и физико-механические свойства получаемого продукта. Поэтому особенно актуально изучение причин автолокализации процесса при многих химических реакциях в твердой фазе. Иными словами, важно знать, почему многие химические реакции в твердой фазе, раз начавшись в определенных местах кристалла (чаще всего на его поверхности), продолжают развиваться именно в этом же месте. Разнообразные причины, которые могут приводить к наблюдаемым эффектам пока изучены очень слабо. Мы не знаем, например (или знаем очень мало), почему одни реакции протекают в основном через рост реакционных ядер, и образуется про-

Цель — научиться управлять химическими процессами

(Окончание. Нач. на 1 стр.).

ветру длительное время, измеряемое часами. При этом облако сохраняет эффективность (в смысле уничтожения вредителей) до десятка километров. При длине облака также порядка нескольких километров, а иногда и десятков километров, одновременно прочесывается огромная площадь на многие тысячи гектаров в час.

Была разработана простая приближенная теория, которая описывала распределение концентрации в облаке при таком распространении, которое удовлетворительно согласовывалось с опытом и, следовательно, позволяло заранее регулировать работу генератора в соответствии с условиями. Здесь не место входить в эти подробности, хочется только указать на одно обстоятельство. А именно — облако аэрозоля, перемещаясь по ветру, обрабатывает в этих условиях все новые и новые площади. Фигурально выражаясь, одна и та же порция аэрозоля используется много раз для обработки участков поля. Это обстоятельство предопределяет экономичность применения аэрозоля в виде значительного облака — малый расход ядохимиката на единицу площади. Математическая обработка показала, что удельный расход ядохимиката тем меньше, чем больше производительность генератора.

Принято говорить, что успех в науке часто имеет место на стыке разных наук. Мне кажется, что это идет от военной науки, где часто слабым местом фронта является стык разных частей. В естественных науках дело обстоит несколько иначе. Всякое явление, чем шире и глубже оно охватывается, становится многостороннее и сложнее. Поэтому для глубокого его понимания и правильного использования необходима дружная работа коллектива, состоящего из представителей разных областей знаний. В затронутом примере с использованием аэрозолей для борьбы с вредителями участвовали инженеры, прибористы, физики, химики и биологи. И все они были нужны для успешной работы.

Другим примером успешного продвижения вперед являются работы школы Воеводского по исследованию механизма сложных химических (и биохимических) процессов. Разобраться в этих процессах, выделить их основные черты, найти связи между ними было бы невозможно без применения и одновременной разработки новейших физических методов исследования и достижений современной теоретической физики. Залогом успехов в этих работах было тесное сотрудничество физиков, химиков и биологов, теоретиков и экспериментаторов, инженеров и конструкторов, успешно и плодотворно работающих над общей проблемой.

Эта проблема в настоящее время

РАЗВИТИЕ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

В СОСТАВЕ Института химической кинетики и горения СО АН СССР с 1961 года действует лаборатория органических сопряженных систем.

Первой задачей всякого научного коллектива должен быть правильный выбор тематики — основного направления, которое определяет как подбор кадров, так и характер материального обеспечения последующих научных исследований. Выбор тематики, то есть постановка задачи исследования вообще, имеет в науке первостепенное значение. Достаточно сказать, что правильная постановка задачи уже наполовину обеспечивает успех.

В наше время науки столь обширны, что число мыслимых задач необъятно. Из них выбираются такие, которые наиболее соответствовали бы потребностям общества и квалификации, опыту научного коллектива. Надо полагать, что наибольшую ценность всегда представляют теоретические и методические исследования, ибо и те и другие открывают новые широкие горизонты как перед наукой, так и перед практикой.

В органической химии главным звеном всегда являлись и до сих пор остаются методические исследования. Именно они привели к расцвету промышленного органического синтеза, создавшего громадное разнообразие новых материалов, без которых немислима современная цивилизация. Здесь нужно, в первую очередь, назвать лекарственные препараты, от которых в значительной степени зависит здоровье и сама жизнь современного человека (заметим, что это сыграло первостепенную роль в увеличении продолжительности жизни и снижении смертности людей), ростовые вещества, витамины, гормоны, инсектициды, гербициды, красители, взрывчатые вещества, топлива, пластические массы, каучук, синтетические волокна и многое, многое другое, что вошло в нашу технику и быт неотъемлемой частью окружения современного человека. В последнее время синтетическая органическая химия начала производить и полноценные продукты питания.

Во многих странах нефтехимия, являющаяся частью синтетической органической химии, определяет жизненный уровень народа, и развитие методов органического синтеза сильно влияет на этот уровень. Базирываясь на выше сказанном и учитывая перспективы развития химической промышленности Сибири, лаборатория поставила своей главной задачей — всестороннее исследование высококонечных соединений.

Так, для определения сырьевой базы сибирских ацетиленовых предприятий сотрудники лаборатории провели специальные опытно-промышленные исследования переработки в карбид кальция различных месторождений восточно-сибирских известняков.

— центральная научная задача, стоящая перед нашей лабораторией. Уже получены первые результаты, позволяющие объяснить, а иногда и предсказывать локализацию процесса при термическом распаде аммонийных солей. Аналогичные исследования проводятся с использованием в качестве объектов кристаллогидратов.

Другой важной задачей, которая решается нами, является использование результатов наших теоретических исследований в практике. Так, например, в лаборатории проведены исследования по снижению температуры термического разложения руд, используемых в качестве сырья для цементной промышленности, получены хорошие результаты по применению механохимии для интенсификации некоторых процессов в химической тех-

Начав с попыток усовершенствования производства винилацетилена, лаборатория открыла и подробно разработала методы ароматизации высококонечных соединений. Реакция ароматизации, приобретающая огромное значение как метод синтеза бензола, была таким образом распространена на получение самых разнообразных ароматических углеводородов. Стали доступны разнообразные моно-, би-, три- и тетрациклические углеводороды, ранее представлявшие лабораторную редкость. Среди них такие промышленно важные вещества, как терфенил — основа современных сцинтилляторов, п-ксилол и другие. Оказалось возможным этим методом синтезировать даже углеводороды ряда циклопентановенантрена, являющиеся основой стероидных гормонов.

Новый метод синтеза ароматических углеводородов был распространен на синтез гетероароматических соединений и открыта новая реакция каталитической конденсации дивинилацетиленовых углеводородов с аммиаком, приводящая к получению ранее недоступных производных пиридина и хинолина. Эти методы послужили основой для дальнейшего развития тематики лаборатории. Первая ветвь, определившая на несколько лет главные усилия коллектива, — исследование высококонечных полисопряженных мономеров и полимеров, вторая — разработка методов синтеза высокоэффективных экстрагентов для редких, рассеянных и благородных металлов.

Первое направление возникло из успехов лаборатории в синтезе полифениловых углеводородов, обладающих особыми электрофизическими, а именно — сцинтилляционными свойствами. Возникла идея о том, что, при сильном удлинении сопряженной цепи органической молекулы, она должна приобрести полупроводниковые свойства. Од-

новременно аналогичные мысли возникли в ряде лабораторий нашей страны и за рубежом в связи с вероятностью получения органических полимерных материалов с полупроводниковыми свойствами.

Нами был предложен оригинальный путь решения этой задачи — поликонденсация ди-, три- и тетраацетиленовых ароматических и гетероароматических соединений. Несколько позднее к тому же пути пришли американские ученые. Как показало дальнейшее исследование, этот путь имел ряд принципиальных преимуществ перед разработанными в других лабораториях. Главное из этих преимуществ заключалось в том, что при кроссполимеризации получаемых олигомеров сохраняется система сопряженных ненасыщенных связей, приводящая к повышению электропроводности полимерного материала. Другое преимущество заключалось в возможности направленного синтеза либо полупроводников, либо диэлектриков при соответствующем подборе структуры мономера.

При решении поставленной задачи возникло множество проблем, связанных как с химией, так, особенно, и с физическими, спектральными и кинетическими измерениями. Эти проблемы могли быть решены только совместными усилиями химиков и физиков, что и определило место лаборатории в Институте химической кинетики и горения, руководимом крупнейшими химиками страны и снабженным ультрасовременной измерительной аппаратурой.

Здесь уместно сказать о так называемом «сшивании» лабораторий по горизонтали, то есть о сотрудничестве различных лабораторий института, настолько характерном для ИХКиГ, что, по существу, составляет его жизненный принцип. Каждая проблема, возникающая в ин-

ституте, решается сразу несколькими его подразделениями, что обеспечивает разносторонний подход к делу. Например, при решении проблемы зависимости реакционной способности органических соединений от строения работают одно временно квантовые химики, подготавливающие теоретический подход к проблеме, прибористы, создающие соответствующие задачи радиоспектрометры, химики — органики, синтезирующие необходимые для исследования вещества, в том числе и стабильные свободные радикалы, и химфизики, непосредственно устанавливающие искомые закономерности.

Такая организация работы стала традицией в институте и создала дух бескорыстного товарищеского сотрудничества между отдельными подразделениями.

Сложная измерительная аппаратура, хотя и приписана к отдельным лабораториям и находится под их непосредственным присмотром, фактически полностью доступна любому другому подразделению. Точно также практически все пользуются созданной в институте уникальной коллекцией реактивов и большими синтетическими возможностями органической лаборатории.

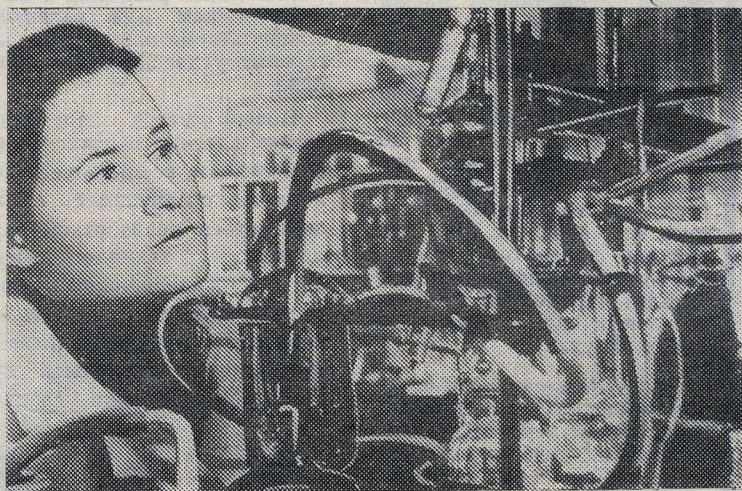
Для пользования всем этим не нужно никаких официальных обращений, достаточно устной договоренности между заинтересованными лицами. По тем же принципам была организована работа и по основной тематике лаборатории — исследованию высококонечных мономеров и полимеров. В работе, кроме химиков — органиков, приняло непосредственное участие кинетики, спектроскописты, радиоспектроскописты и другие. Мало того, одна из химфизических лабораторий института направила органикам опытного физика для создания специальной аппаратуры и проведения необходимых электрофизических исследований.

Не вдаваясь в подробности исследования, можно лишь сказать, что нам сейчас стали известны практически все закономерности, связывающие строение органических сопряженных систем с их электрофизическими и спектральными свойствами. Среди множества синтезированных нами полимеров найдены, например, термостойкие пленочные диэлектрики с хорошим набором электрических свойств и уникальной адгезией к металлам, стеклу, кварцу и керамике.

В другом классе открытых в лаборатории высококонечных полимеров — полиазополиаренов — найдены органические катализаторы, ингибиторы разложения хлорированных полимеров, существенно повышающие их термостабильность, и регуляторы некоторых химических процессов.

Особое место в работах лаборатории занимали исследования полиацетиленовых мономеров.

(Окончание на 8 стр.).



В лаборатории органических сопряженных систем разрабатываются методы синтеза ароматических и гетероциклических ацетиленовых производных и изучаются их свойства. На снимке: младший научный сотрудник А. Н. Кожевникова проводит синтез этилпиридина по методу, разработанному в лаборатории.

нологии, проводятся работы по получению новых материалов для фотографической промышленности и другие исследования прикладного характера.

В своей работе лаборатория старается широко использовать научные контакты и связи с другими лабораториями как в СССР, так и за рубежом. Проводятся совместные исследования с Институтом катализа, Институтом геологии и геофизики, Институтом физико-химических основ переработки минерального сырья СО АН СССР, с Ленинградским и Белорусским государственными университетами, с Институтом металлургии Уральского филиала АН СССР, с Дальневосточным отделением АН СССР.

Лаборатория проводит совместные

исследования с Институтом физической химии Болгарской Академии наук, группой кинетики Венгерской Академии наук и Институтом физической химии Академии наук ГДР.

К проведению научной работы в лаборатории широко привлекаются студенты как Новосибирского государственного университета, так и из других вузов страны (Минска, Томска, Свердловска, Казани, Владивостока).

Кроме того, в лабораторию приезжают на стажировку в области химии твердого тела специалисты из других научных учреждений как нашей страны, так и зарубежных лабораторий.

В. БОЛДЫРЕВ,
профессор, доктор химических наук.

РАЗВИТИЕ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

(Окончание. Начало на 7 стр.)

Здесь была открыта новая реакция каталитического синтеза ацетиленовых соединений ароматического и гетероароматического ряда, а также исследования химические превращения обширного класса полиэтиленов и гетаренов. Эти работы привели к открытию нового класса физиологически активных соединений, действующих, с одной стороны, на вегетативную нервную систему, и с другой — обладающих антимикробными и антигрибковыми свойствами. Лучший из этих препаратов проходит сейчас последние испытания в качестве лекарства от гипертонической болезни. Исследование в этой области интенсивно продолжается. Здесь уместно вспомнить, что продуктивность лаборатории в значительной степени связана с весьма обширными контактами с другими научно-исследовательскими учреждениями и промышленными предприятиями. Например, синтез и изучение физиологических свойств полиацетиленовых аминов стали возможными только в результате теснейших контактов лаборатории с Новосибирским медицинским институтом, научно-исследовательским химико-фармацевтическим институтом и другими медицинскими учреждениями. В качестве примера такого плодотворного сотрудничества можно указать и на совместные работы с Институтом неорганической химии СО АН СССР, непосредственно с лабораторией академика Анатолия Васильевича Николаева.

Как уже упоминалось, на базе пиридиновых оснований, ставших доступными по нашему методу, были сделаны попытки синтезировать экстрагенты для рассеянных металлов.

Совместные с ИНХом работы в этой области привели к открытию нонилпиридинооксида — вещества, обладающего не только интересными экстракционными свойствами, но нашедшего себе применение в аналитической практике и даже в геологической разведке. Интересно отметить, что оттические работы, посвященной синтезу этого вещества, запрашивают даже из Австралии.

Совместно с лабораторией академика Николаева и доктора Гидина разработаны синтезы ряда экстрагентов, которые ранее либо были труднодоступны, либо неизвестны вообще.

С ростом лаборатории росли научные сотрудники. Молодые люди, пришедшие в лабораторию со школьной скамьи, стали крупнейшими специалистами органики-синтетиками. Некоторые из них, как мы надеемся, скоро смогут защитить свои докторские диссертации. Они успешно преподают в Новосибирском государственном университете, сами выпускают дипломников и готовят кандидатов наук. Хотя за многие годы лаборатория количественно не выросла, она пропустила через себя огромное число людей и подготовила ценные научные кадры. Среди воспитанников лаборатории есть директор института, много заведующих лабораториями, старших научных сотрудников, преподавателей и т. д. К нам часто приезжают посоветоваться или опробовать свои работы. За рубежом хорошо известны труды нашего коллектива.

И. КОТЛЯРЕВСКИЙ,
профессор, доктор химических наук.

ПАРТИЙНАЯ организация Института химической кинетики и горения СО АН СССР насчитывает 34 коммуниста. Партийное бюро и все коммунисты активно участвуют в решении важнейших проблем, которые поставлены перед институтом и дирекцией.

Важным этапом работы партийной организации явилось выполнение Постановления ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О мероприятиях по повышению эффективности работы научных организаций и усилению использования в народном хозяйстве достижений науки и техники».

Обсуждая это постановление на общем партийном собрании, сотрудники института и коммунисты предложили меры по повышению эффективности научных исследований, особенно — по внедрению научных достижений в практику.

За последнее время институтом проделана значительная работа по хозяйственной тематике. Внедрены в народное хозяйство мощные аэрозольные генераторы, применение которых позволило уничтожить вредителей леса в Тюменской, Курганской, Свердловской и других областях.

Тюменские нефтяники, используя в борьбе с гнусом аэрозольные генераторы, обеспечили нормальную работу в летний период, тем самым увеличили производительность труда рабочих на 35 процентов.

Под руководством кандидата технических наук А. Г. Семенова разработан и внедрен прибор электронного парамагнитного резонанса.

Лаборатория органических сопряженных систем, возглавляемая доктором химических наук И. Л. Котляревским, синтезировала новые лекарственные препараты.

Каждая лаборатория института в той или иной мере свя-

НАУКА О ГОРЕНИИ— ПРОИЗВОДСТВУ

Современная техника и технология нуждаются в получении строгих количественных данных о пределах распространения пламени в газовых смесях различного состава, находящихся в покое или движущихся с высокими скоростями. Всевозможные технологические процессы, в которых исходные компоненты и получаемые продукты по своим свойствам являются взрывоопасными, требуют в настоящее время определения областей температур, давлений и концентраций, где воспламенение не может быть инициировано каким-либо посторонним источником поджигания (например, электростатическими искрами) и невозможности самовоспламенения за время пребывания смеси в системе.

Теория горения газовых смесей существенно продвинулась за последнее пятидесятилетие. Сформулированы основные закономерности распространения ламинарного пламени. Сделаны определенные оценки в области кинетики окислительных процессов и распространения турбулентного пламени. И все-таки, несмотря на это, теория еще далеко не в состоянии описать поведение пламени или определить условия воспламенения во многих газовых смесях.

Здесь большим помощником исследователя является эксперимент, разумные масштабы и направление которого, естественно, немислимы без знания основных закономерностей распространения пламени.

Несколько лет назад, при внедрении нового технологического процесса получения формальдегида из метанола на окисных катализаторах, разработанным институтом катализа СО АН СССР совместно с Новосибирским химическим заводом, возникла необходимость определения областей воспламенения смесей метанола и формальдегида с кислородом и азотом, чтобы, с одной стороны, иметь оптимальный технологический режим, а с другой, — этот режим находился бы в области концентраций и температур, отвечающих условиям безопасности проведения процесса.

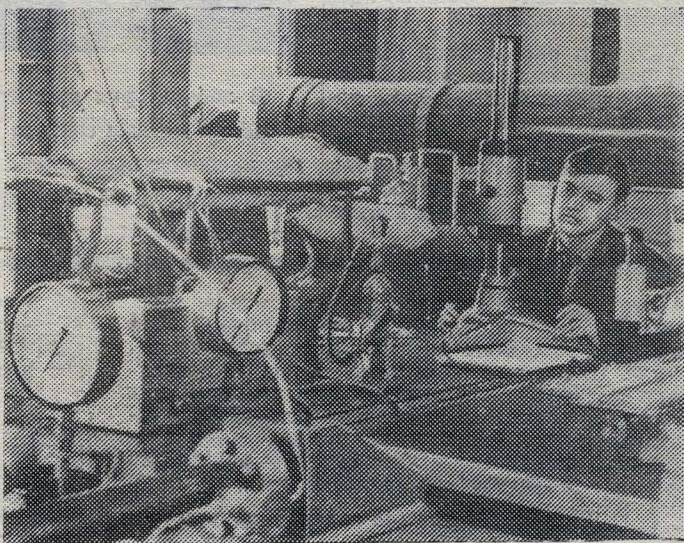
Необходимые данные по пределам распространения пламени отсутствовали в ли-

тературе, и Институт химической кинетики и горения принял участие в решении этой проблемы.

Такое творческое сотрудничество оказалось полезным как технологам, так и специалистам по горению. В результате работ по определению пределов воспламенения неожиданно выявились возможности проведения процесса при концентрациях метанола, которые ранее считались лежащими внутри области воспламенения. Это позволило выдвинуть новый способ получения формальдегида, обладающий рядом преимуществ.

С другой стороны, накопление экспериментальных данных по пределам воспламенения формальдегида существенно расширило представление о роли формальдегида в пламенных реакциях и явилось толчком для развития в лаборатории новых работ по горению углеводородного топлива.

Новый метод получения формальдегида оказался перспективным, все большее количество организаций стало заниматься разработкой различных технологических схем и модификаций этого метода, периодически начали собираться совещания по этой проблеме. И здесь опять потребовалась помощь специа-



В лаборатории турбулентного горения проводятся исследования кинетики газовых реакций при высоких температурах и давлениях. На снимке: стажер-исследователь Г. Б. Баранник изучает термический распад формальдегида на установке адиабатического сжатия.

Партийная жизнь

ДЕЛОВОЙ КОНТАКТ

зана с хозяйственными темами и успешно решает поставленные задачи.

Партийное бюро проводит большую пропагандистскую работу, и основная задача в этом плане — воспитание коммунистической убежденности ученых.

Формы идеологического воспитания разные: действует философско-методологический семинар, семинары по вопросам внешней и внутренней политики страны, ведется лекционная работа, организуются теоретические партийные и комсомольские собрания.

Комсомольцы института, в связи со 100-летием со дня рождения В. И. Ленина, участвуют в Ленинском зачете. Во всех комсомольских группах успешно проходят отчеты комсомольцев. В этом большом деле принимает участие и партийное бюро.

Вся работа партийного бюро как в идеологическом плане, так и в научно-производственных мероприятиях строится в тесном деловом контакте с профсоюзной и комсомольской организациями. Многие мероприятия проводятся совместно.

А. СОКОЛОВ,
секретарь партийного бюро.



В механических мастерских института с 1962 года работает Анатолий Исакович Белягин — слесарь 6-го разряда. Коммунист, народный контролер, он всегда выполняет самую ответственную работу. На снимке: А. И. Белягин собирает механико-химический активатор.

листов по горению. В разрабатываемых технологических схемах появились линии, где наряду с основными исходными и конечными продуктами должны были протекать газовые смеси со значительными добавками таких газов, как пары воды, водород, окись углерода.

Хотя пределы распространения пламени в этих газах достаточно хорошо изучены, определение пределов многокомпонентных систем численно провести не всегда представляется возможным. Известное правило Ле Шателье, определяющее предел распространения пламени в многокомпонентной системе по известным пределам для каж-

дого из газов и заданным концентрациям, работает только в том случае, если окисление отдельных компонентов происходит независимо друг от друга.

В данном случае это правило не действует, так как само появление водорода и окиси углерода в технологических линиях есть результат окисления метанола. Снова на помощь пришел эксперимент. По договору с Нижне-Тагильским заводом пластмасс, где предполагается внедрение одной из схем, разработанных Новосибирским филиалом Института пластмасс (НФ НИИПП), наш институт, имея уже известный опыт и разработанную методику определения пределов распространения пламени, провел обширное исследование и выдал необходимые данные промышленности по многокомпонентным системам.

Большое количество прикладных, научно-исследовательских институтов и лабораторий, в том числе и в Сибири, занимаются вопросами техники безопасности на производстве, в шахтах. Институт поддерживает контакты с многими сотрудниками этих институтов, дает консультации по вопросам, касающимся теории горения, правильного выбора методических приемов для определения характеристик воспламенения газовых смесей. Это тоже вклад института в производство.

Р. ТЮЛЬПАНОВ,
кандидат технических наук.

**И. о. редактора
Т. А. ДРЕМОВА.**