

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЛЯНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ИОНХ

С. З. Макаров

I. Цели организации и задачи соляного отдела

Наличие огромных соляных богатств в Союзе, практические потребности их использования и необходимость создания серьезной научной базы явились одной из главных причин организации соляного отдела с самого основания Института физико-химического анализа.

Начало систематических исследований в области изучения соляных равновесий и природных соляных ресурсов необходимо отнести к первым работам Н. С. Курнакова в восьмидесятых годах прошлого столетия. Возникший у Н. С. Курнакова интерес к подобного рода исследованиям не ослабевает и, в дальнейшем, получает свое проявление в ряде работ, выполненных им и его сотрудниками в лабораториях Горного, а затем Политехнического и Электротехнического институтов.

Этому в значительной степени способствовала серьезная постановка химии в Горном институте, в лаборатории которого работали крупные химики: В. Ф. Алексеев, И. Ф. Шредер, П. П. Веймарн и Д. И. Коновалов.

Широкий диапазон работ, охватывавший исследование соляных озер и месторождений, изучение соляных равновесий в водных растворах и расплавленном состоянии, двойных и комплексных солей, а также механических свойств и электропроводности, термохимии и тензиметрии солей и солевых сплавов и др. явились в дальнейшем той базой, на которой широко развились систематические исследования в области соляных равновесий после организации, сначала соляной комиссии при КЕПС (1915—1918), а затем, с организацией Института физико-химического анализа в 1918 г.

Уже в 1917 г. Н. С. Курнаков выступает с целой программой работ по всестороннему химическому исследованию русских соляных озер¹ и им формулируются задачи орга-

низуемого Института физико-химических исследований на заседании КЕПС Академии наук 10/1 1917 г. и Военно-химическом комитете Отд. общей химии РФХО².

Но наиболее полно и широко систематические исследования по солям могли начаться только после организации института после Октябрьской революции, в период, когда было особенно оценены значение и необходимость развития подобного рода исследований.

О применении физико-химических методов к изучению и использованию недр, необходимости организации специального института, определения его методов работы и задач, Н. С. Курнаков вновь выступает на заседании Госплана 26/III 1923 г.³

И ранее сказанные слова о том, что страна "...вступает теперь в новую эпоху использования своих колоссальных богатств; поэтому получение орудий защиты и предметов широкого потребления заставляют обратиться к усиленной переработке основных сырых материалов при помощи процессов, связанных с глубокими изменениями во внутренней природе вещества. До сих пор, чем сложнее, чем деликатнее были эти процессы, тем меньше они находили применение в нашей промышленности..."

Эти слова долгое время не теряли своего значения. Во всех дальнейших работах, по его мнению: „Особенное значение предстоит научному методу при разрешении вопросов получения новых продуктов и создания новых технологических процессов.“

Методы физико-химического анализа особенно приложимы при исследовании равновесий „...свойственных соляным озерам, заливам и лиманам, которые в громадном количестве рассеяны на необозримом пространстве юга и востока нашей страны“.

Заключаящиеся в этих озерах минеральные богатства еще ожидают своего практического применения и только теперь начали привлекать к себе внимание.

С первых же дней деятельности ИФХА одной из важнейших практических задач явились исследования по Карабугазу, выполненные по специальному заданию В. И. Ленина.

Систематические исследования сложных равновесий привели к необходимости изучения процессов различными методами и постановке исследований чисто теоретического характера в области строения и изучения свойств химической диаграммы (топологии, метрики и методов изображения), без чего дальнейшее движение при изучении сложных и технически важных объектов стало бы невозможным.

Это немедленно нашло отражение в систематизации зна-

ний в части основного орудия изучения — диаграммы „состав — свойство“. К этому времени многочисленными исследователями был накоплен значительный материал, требовавший обобщений. Естественно, Н. С. Курнаков к вопросу строения химической диаграммы подошел с точки зрения химизма протекающих соответственно химических реакций, от простых к более сложным, производя широкие обобщения и придавая химически и геометрически более точное значение определенному химическому соединению.

Возникшее учение, обязанное всецело Н. С. Курнакову и его школе, о сингулярных элементах химических диаграмм, о геометрическом выражении истинного состава химических соединений, было обусловлено применением и сопоставлением целого ряда физико-химических методов исследования. В этом отношении особенно замечательны работы: „Соединения и пространство“⁴ и более поздняя „Топология химической равновесной диаграммы“. В последней работе⁵ классифицированы по типам тройные и отчасти четверные системы, ранее не затрагиваемые.

При выяснении, часто трудном, и определении состава определенного химического соединения использовалось максимальное количество сравнительных методов.

К таким главнейшим методам, использованным при изучении соляных равновесий, следует отнести:

1) термический метод (плавкость — растворимость, калориметрия и теплоемкость), 2) электрические методы (электропроводность), 3) оптические (рефрактометрия и поляриметрия, кристаллический анализ), 4) рентгенография, 5) волюметрический анализ (удельный вес, объемное сжатие, дилатометрия), 6) молекулярное сцепление (твердость, давление истечения, поверхностное натяжение) и 7) тензиметрический анализ.

Определение путей использования месторождений с химической переработкой ископаемых требовало изучения процесса переработки, последовательного поведения при реакциях этих веществ, выяснения условий равновесия и детального изучения фаз систем.

Иначе говоря, задачи чисто практического характера неизбежно и быстро приводили к необходимости постановки и разрешения вопросов теоретического характера. В физико-химическом анализе особенно чувствуется необходимость при изучении какого-нибудь процесса в подведении отчетливой теоретической базы. И естественно то внимание, которое с самого начала уделялось и до сих пор уделяется теории химической диаграммы: топологии, метрики и методам изображения.

В целях наискорейшего ознакомления с данными, раз-

бросанными в монографиях или редких журналах, выпускается целый ряд переводов с пояснениями и дополнениями по методам изображения, нужда в которых особенно чувствовалась. Так, Г. Г. Уразовым выпускается работа:

„Равновесные системы, образованные тремя компонентами“⁶, Лодочниковым: „Простейшие способы изображения многокомпонентных систем“⁷.

Обстоятельные обзоры И. А. Каблукова классических работ Вант-Гоффа над условиями образования страссфуртских соляных залежей⁸ и Шойхета — работ Д'Анса: „Исследование систем морских соляных отложений“⁹ из журнала *Kali* наряду с изучением методов изображения непосредственно вводят читающего в круг вопросов практического характера и определяют научный подход при их разрешении.

Помимо изложенных теоретических задач (теория диаграмм и методов исследования), в задачи отдела входит как систематическое исследование основных объектов неорганической химии (чистых солей, твердых и жидких растворов, самостоятельных фаз переменного состава, двойных и комплексных солей), так и систематическое исследование процессов и объектов природы и промышленности.

Таковыми объектами являлись в главнейшем: соляные месторождения, соляные озера, продукты различных стадий химических производств и т. п.

II. ГЛАВНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СОЛЯНОГО ОТДЕЛА

Общую деятельность соляного отдела с периода его организации можно охарактеризовать по следующим разделам: 1) исследование в области теории и строения диаграмм на примере соляных равновесий, 2) специальные исследования в области изучения твердых фаз равновесных систем и 3) исследование объектов промышленного значения в природных и в заводских условиях.

1. Исследования в области теории и строения диаграммы на примере соляных равновесий включают выявление и изучение новых элементов химической диаграммы, классификацию систем, соотношение между диаграммами состояний и диаграммами различных физико-химических свойств и разработку методов изображения. Последнее нашло в настоящее время наиболее полное выражение в работах геометрической бригады общего отдела.

Изучение свойств особых точек химической диаграммы (в двойных системах эвтектики и дистектики) в большом

ряде проведенных работ привело к установлению точного понятия и роли особых точек, а также в процессах усложнения химических диаграмм, в более сложных системах, к развитию и образованию новых элементов: полей, объемов, древ кристаллизации и многомерных объемов, обладающих исключительными свойствами, позволившими в дальнейшем уточнить понятие как об определенном химическом соединении, так и различных представителей фаз переменного состава. В качестве иллюстрации можно указать на работы В. И. Николаева, М. И. Равича, Л. Г. Берга, Б. А. Муромцева и других по изучению сингулярных элементов тройных систем, типа основание — кислота — вода¹⁰, изотермические и политермические объемы кристаллизации в системах с карбонатами в работах С. З. Макарова¹¹ и изученных политермическим методом рядом сотрудников под руководством А. Г. Бергмана объемов кристаллизации в системе $MgSO_4 - 2NaCl - H_2O$ ¹².

Особенное выражение геометрические элементы химической диаграммы приобретают в более сложных, изученных политермическим методом, многокомпонентных системах, представителями которых являются многочисленные системы, изученные на примере расплавленных солей, включающих 4, 5 и 6 компонентов (до 10 взаимных солей). О них см. работу А. Г. Бергмана.

Термические методы исследования расплавленных солей после удачных работ В. Ф. Алексева над визуальным методом были расширены и перенесены на растворы.

Усовершенствованный и широко внедренный в практику изучения равновесий для солей в расплавленном состоянии политермический метод был вполне уместен во всех случаях хорошо выраженного термического эффекта или значительного изменения растворимости солей с изменением температуры.

В качестве такой иллюстрации можно было бы привести изучение системы $LiCl - MgCl_2 - H_2O$ (О. К. Янатьева)¹³, $LiClO_3 - H_2O$ (Л. Г. Берг)¹⁴. По внешнему виду и методам получения диаграмма, как видно из рис. 1, ничем не отличается от типичных диаграмм плавкости.

Пятимерное изучение равновесий в водных системах при различных температурах на примере системы $NH_3 - N_2O_5 - H_2O$, изученной Н. С. Курнаковым и М. И. Равичем¹⁵ и некоторых других, позволило непрерывно перейти от диаграмм водных систем к системам в расплавленном состоянии.

Эта система (рис. 2) представляет значительный теоретический интерес, как дающая пример резко выраженной сингулярной диаграммы от полного застывания до плавления образующегося соединения (играющего роль самостоя-

тельного компонента) NH_4NO_3 при 160° . Резко выраженные сингулярные ребра являются результатом пересечения кислотных и щелочных крыльев политермической сингулярной складки. При высоких температурах — антиклинальный тип складки, при понижении температуры — смешанный тип. Особенно резко выражена сингулярность у ледяного поля. Необходимо также отметить и чисто практическое значение этой системы в нейтральном сингулярном сечении ($\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$) при процессах плавления NH_4NO_3 в воде при высоких температурах.

Многочисленные объекты (свыше 70 систем) в системах с расплавленными солями позволили подойти к вопросу рационального распределения пространств химической

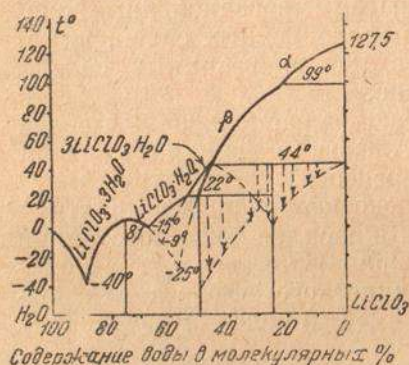


Рис. 1. Диаграмма растворимости $\text{KClO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

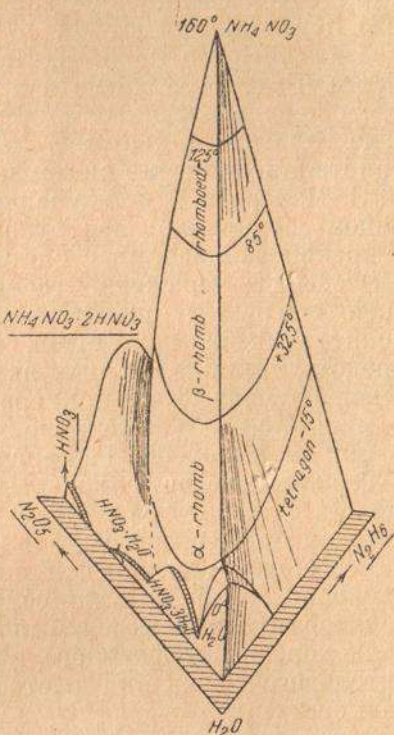


Рис. 2. Политермическая диаграмма $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

диаграммы сложной системы, установлению стабильных комплексов и подойти к созданию рациональной классификации многомерных систем и установлению связи термодинамических эффектов химической реакции и строения химической диаграммы. Непрерывное усложнение строения химической диаграммы с увеличением числа компонентов и факторов равновесия, привело к необходимости применения и разработки методов многомерных проекций (политермы водных и расплавленных соляных систем, циклические диаграммы естественных соляных водоемов: Карабугаз, Кучук, Сакское озеро и др.). Но наиболее полное

выражение разработка специальных методов изображения нашла в специальных работах общего отдела.

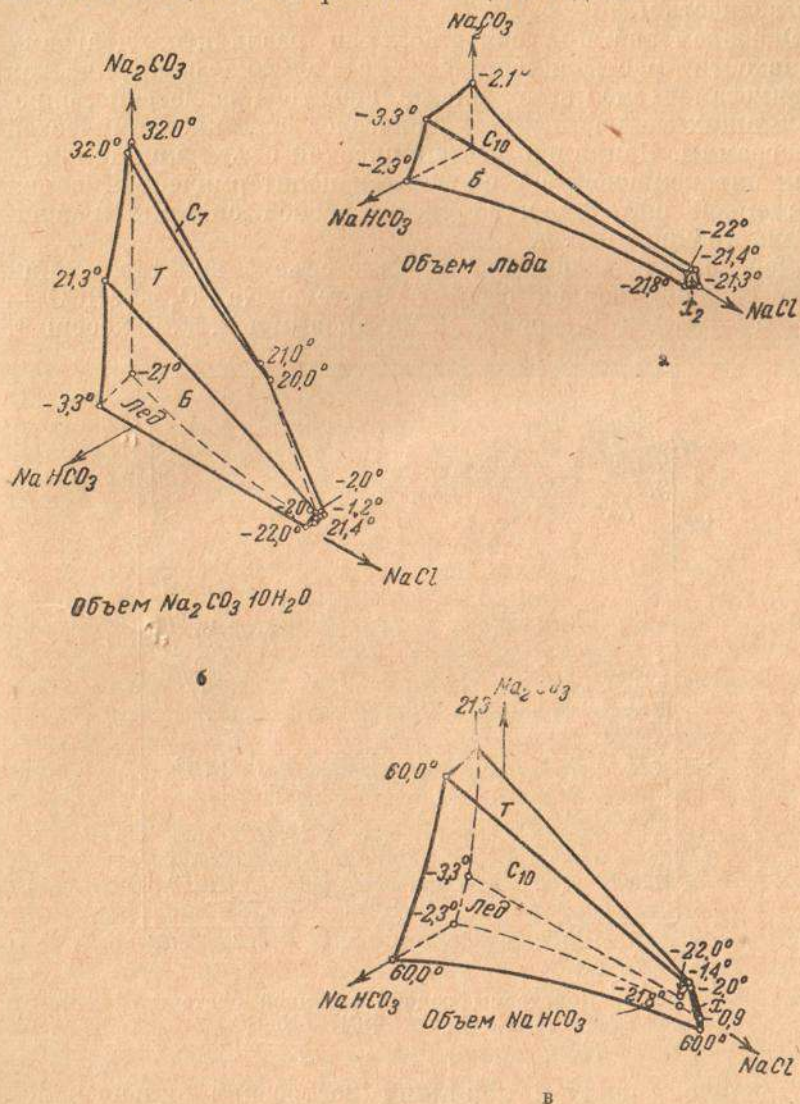


Рис. 3. Политермические объемы кристаллизации в системе Na_2CO_3 — NaHCO_3 — $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. (3-а — объем льда; 3-б — объем $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3-в — объем NaHCO_3).

Для точного установления сингулярных элементов и рационального членения пространства химической диаграммы был выполнен ряд работ для водных и безводных соляных

систем, включающих параллельно целый ряд свойств: плавкость — растворимость, удельный вес, вязкость, электропроводность и др.

Одновременно при сопоставлении различных диаграмм плавкости — растворимости была установлена геометрическая взаимозаменяемость компонента и фактора равновесия, определяющих мерность и геометрическое строение химической диаграммы. Например, изотермический объем кристаллизации пятикомпонентной системы и политермический объем четверной системы, изотерма четверной системы и политерма тройной и т. д.

Действительно, политермические объемы кристаллизации для каждой твердой фазы в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3\text{—NaCl—H}_2\text{O}$, изученной С. З. Макаровым и Н. М. Ваксберг¹⁶,

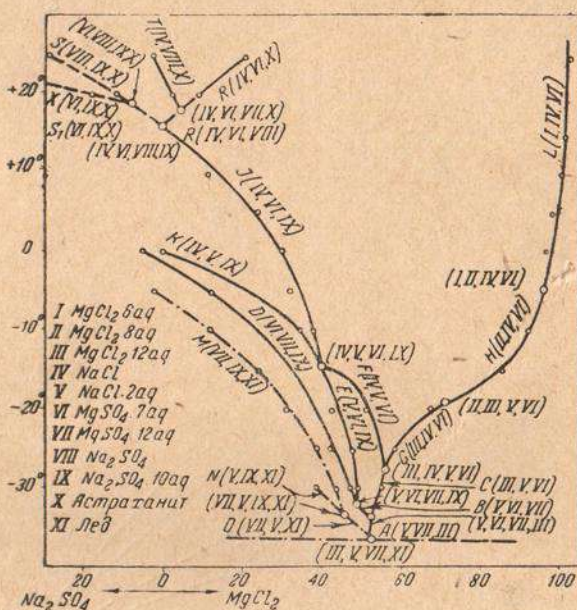


Рис. 4. Политермы водной взаимной системы $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

по внешнему виду и принципу построения сильно напоминают (рис. 3 а, б, в.) соответствующие изотермы растворимости этой четверной системы. Но если под изотермическими полями растворов являются ненасыщенными, то для политермических объемов кристаллизации во всей внутренней области объема всегда имеется насыщение одной вполне определенной твердой фазой. Пограничные поля соответствуют двум, ребра — трем и точки — четырем твердым

фазам, существующим одновременно с раствором при строго определенной температуре.

Эти же данные были весьма полезны при расчетах выделения соды из естественных, мало сульфатных озер (например Доронинское содовое озеро). (Примером практически важных объемов кристаллизации может служить также система $MgSO_4 + 2NaCl + H_2O$, рис. 4).

2. Специальные исследования в области изучения твердых фаз равновесных систем

Систематическое исследование равновесных систем методами физико-химического анализа (для водных растворов и расплавленных солей) приводило к выявлению различных представителей твердых фаз определенного или переменного химического состава. Для установления их природы было произведено значительное число исследований разнообразнейшими методами, из которых особенное значение имели: кристаллооптический, рентгенографический, тензиметрический и др.

Препаративный метод исследования, как правило, имел подчиненное значение; наиболее частым было систематическое исследование свойств твердых фаз при непрерывном изменении их химического состава, что давало возможность, при их графической интерпретации, точно установить принадлежность их к определенному типу соединений.

Таким образом, были изучены в многочисленных системах чистые компоненты, определенные химические соединения, двойные и сложные соли, соединения бертоллидного типа, различные представители твердых растворов прерывного и непрерывного типа, твердые растворы дисперсного и коллоидного типа, кристаллические соединения, представляющие переход от нормальных гидратов к коллоидным соединениям, различные представители гидратных форм и т. п.

В качестве главнейших примеров можно привести твердые фазы типа карналлита, астраханита, глазерита, ганксита, беркента, каинита, пермутита, гидратных бикомплексных солей и др., число которых весьма значительно.

Исследования в этом направлении представляют выдающийся и научный и практический интерес, так как целый ряд соединений подобного типа образуется и в промышленных установках и в естественных соляных водоемах и отложениях.

В связи с открытием в Урало-Эмбенском районе в м. „Озинки“ калийных залежей сульфатного типа, а также потребностью для табачных, свекольных и других культур в сернокислом калии для удобрений, вновь возникает вопрос об источниках и методах его получения. Во всяком случае,

во всех процессах всегда будут наряду с солями калия и соли натрия, что неизбежно приведет, в силу относительно меньшей растворимости, к выделению так называемого глазерита: $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$. Вновь возникает вопрос об изучении систем, включающих глазерит, что частично сделано в Англии и США ¹⁷. Вопрос исследования глазерита как самостоятельной твердой фазы не нов, он обусловлен чисто практическими соображениями при имевшем место в Шотландии получении сульфата калия (Магони ¹⁸, Гауэр ¹⁹ и др.), тем более, что и состав по данным литературы колебался в весьма широких пределах K:Na от 1,3 до 5,0 ²⁰.

В работе С. З. Макарова и И. Г. Дружинина дана исчерпывающая литературная сводка о природе глазерита, детально изучены равновесия в жидкой и твердых фазах.

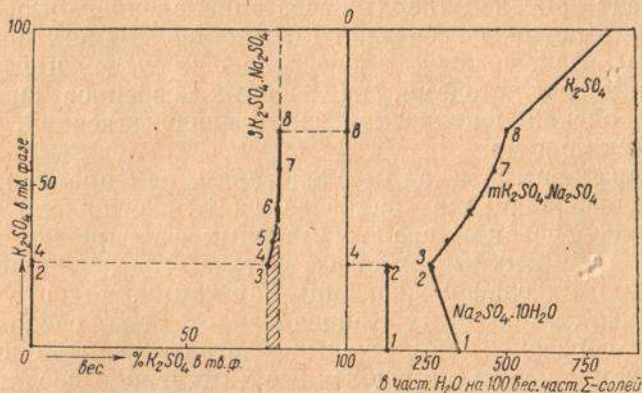


Рис. 5 Диаграмма *liquidus* и *solidus* в квадрате Розебума для системы $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$

При этом обнаружился целый ряд интересных закономерностей и теоретического порядка как в отношении соединения сульфатного ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$), так и хромового ($3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$) типов.

Разработанный метод совмещения квадрата Розебума с приемом построения по Енеке позволил (рис. 5) одновременно сопоставлять составы жидких и твердых фаз в исключительно удобной форме, и, наконец, построенные диаграммы свойств (удельный вес, удельный объем, молекулярный объем, оптические и рентгеновские свойства) (рис. 6), несомненно, определили глазерит как определенное химическое соединение, способное давать ограниченные твердые растворы.

Насколько имеют значение исследования твердых фаз, можно судить также по работе, произведенной Л. Г. Бергом по пермутиту ²¹.

Работы по пермутиту велись с целью выяснения условий образования пермутитов и возможного его строения. Опыты сливания алюмината и силиката натрия в слабощелочных и сильнощелочных растворах показали, что пермутит можно получить с различным содержанием SiO_2 в зависимости от количества взятого силиката. В случае сильнощелочных растворов всегда получается пермутит состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$; при сливании щелочных горячих растворов получается кристаллический продукт $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (лембергит). Образующийся при сливании NaAlO_2 и Na_2SiO_3 гель растворим в щелочах при нагревании, причем из раствора через некоторое время выделяется кристаллический лембергит. Высушенный гель (пермутит) более уже не растворим в щелочах.

При обработке пермутита щелочами из него выделяется SiO_2 , в результате чего тоже получается $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$. Таким образом, существование прочной группировки $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ подтверждается (каолиновое ядро Вернадского) (цеолитное ядро по Ррунеру). При медленном взаимодействии NaAlO_2 и Na_2SiO_3 при 50° в щелочных растворах получены хорошие кристаллы (до $1/2$ мм) лембергита. Доказано, что полученный пермутит способен обменивать весь Na на Ca и обратно.

Необходимо отметить значение пермутита в вопросах обескремнивания алюминатных щелоков.

Исследование в этом направлении будут продолжаться и в дальнейшем с использованием новых и более тонких методов.

Исследование в области изучения твердых фаз не ограничивалось получением их в условиях лаборатории, так

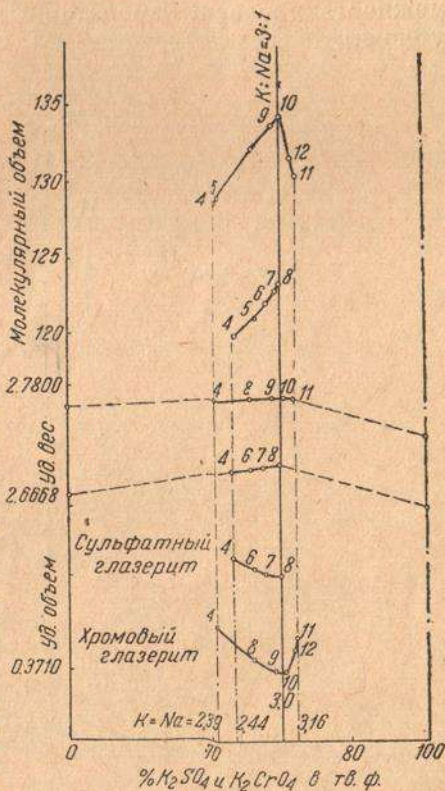


Рис. 6. Сингулярные диаграммы различных свойств сульфатных и хромовых глазеритов

как для целого ряда соединений (особенно лабильных форм) наблюдались длительные состояния неустойчивых равновесий. Поэтому многочисленные представители были получены и изучены непосредственно или на природных объектах или в связи с исследованием естественных водоемов и отложений (беркеит, гексагидрат сульфата магния, астраханит и т. п.), и, таким образом, представлялась возможность проверки лабораторных равновесий в природных условиях.

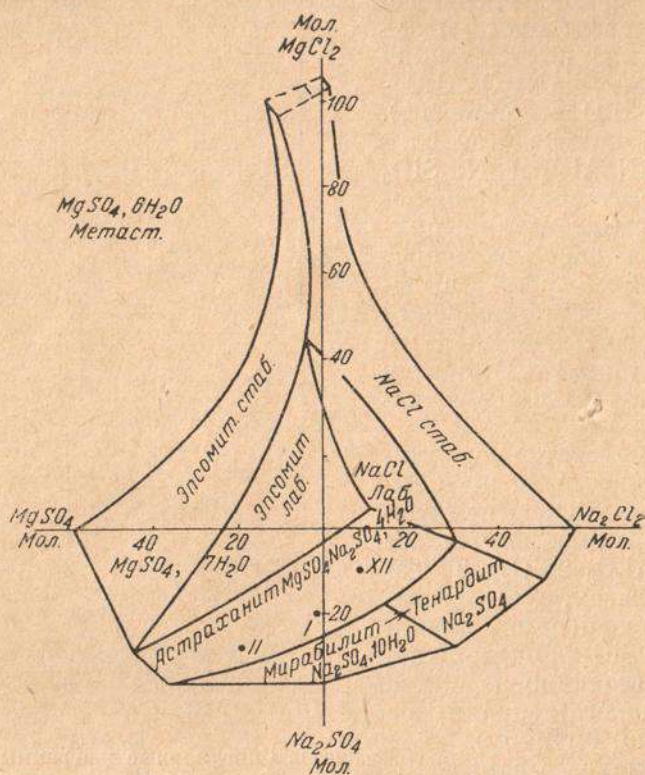


Рис. 7. Диаграмма лабильных равновесий в стабильном поле астраханита и тенардита

Особенно резко длительные состояния равновесий, переэщений наблюдались В. И. Николаевым (при исследовании кристаллизации солей в поле астраханита) для системы морского типа: $MgSO_4 + Na_2Cl_2 \rightleftharpoons MgCl_2 + Na_2SO_4$. В определенных условиях на диаграмме (рис. 7) значительная часть астраханитового поля исчезала и замещалась разросшимся, как кристаллические грани, полями эпсомита

и поваренной соли. В результате создавались условия выделения эпсомита и поваренной соли вне пределов своих стабильных полей.

Подобное „упрощение“ диаграмм с метастабильными полями в природе весьма часто распространено и этим объясняются отклонения лабораторных данных от наблюдений в больших масштабах в естественных условиях.

Эти факты позволили в дальнейшем выяснить условия образования астраханита ($MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$) для большого числа озер дельты Волги.

Процесс превращения метастабильного состояния в стабильное (астраханит) протекает крайне медленно, с непрерывным увеличением содержания поваренной соли в растворе, переходящей из осадка; кривые (рис. 8) выделившегося астраханита и перешедшей в раствор поваренной соли асимптотические.



Рис. 8. Полихрона астраханита

Эти результаты являются лишним доказательством сложности явлений, происходящих в природе, необходимости контролирования наших лабораторных данных и постановки специальных работ по изучению метастабильных состояний.

3. Исследование объектов промышленного значения

А. Первоначальное исследование естественных соляных водоемов, начавшееся на Сакском озере, носило более теоретический характер. Но систематические наблюдения над естественными водоемами, вместе с увеличением знания природных равновесий и параллельно проведенных исследований в лаборатории, позволили в дальнейшем понять не только процессы, происходящие в водоемах, но также выяснить генезис и наметить пути их рационального промышленного освоения.

За период существования соляного отдела были подвергнуты систематическому обследованию следующие районы:

1) Крым (оз. Евпаторийской группы, Перекопские, Тарханкутские, Керченские и др.).

2) Карабугаз и с.-в. заливы Каспийского моря.

- 3) Соликамск.
- 4) Кулундинские озера: соляные, сульфатные и содовые (Кучук, Танатар и оз. Эбейты Омского округа).
- 5) Эльтон и озера дельты Волги.
- 6) Среднеазиатские соляные месторождения и озера (Фергана, Узбекистан, Туркменистан, Таджикистан, Хорезма).
- 7) Баталпашинские озера (Сев. Кавказ).
- 8) Урало Эмбенский район (Индерское оз., Озинки и месторождения боратов и др.).

Указанные районы были обследованы экспедициями или по линии соляного отдела или в составе комплексных экспедиций Крымской, Кулундинской, Таджикско-Памирской и Урало-Эмбенской.

Особенный интерес представляют результаты длительных наблюдений над изменениями химического состава морской воды при различных температурах и концентрациях в условиях Сакского озера и других озер Крымского полуострова.

Еще в 1926 г. С. Ф. Жемчужный, обследуя перекопские озера, ставил вопрос о промышленном использовании²³ озер Старого, Круглого, Айгульского для получения хлористого магния и минеральной лечебной грязи.

В дальнейшем развернутые Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым систематические наблюдения в летний период непосредственно над состоянием рассолов в озере и соляных бассейнах привели к весьма интересным и ценным результатам.

Классическая диаграмма В. Гоффа, полученная в условиях статических равновесий, была коренным образом переработана и акад. Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым²⁴; был выявлен совершенно новый тип химической диаграммы, отвечающей естественному состоянию: „солнечный“ тип диаграммы (рис. 9).

Анализ путей кристаллизации рассолов, содержащих сульфаты магния и калия, наряду с избытком поваренной соли показал значительное уменьшение числа полей в диаграмме, полученных В. Гоффом в статических условиях. Целый ряд полей — кизерит, астраханит, каинит, шенит — исчез, в то время как поля эпсомита, гексагидрата, карналлита и хлористого калия выросли. Внешне диаграмма упрощена.

В настоящее время результаты наблюдений над озерами Крымского полуострова объединены в выходящей монографии²⁵.

Полученная диаграмма дала возможность объяснить отклонения направления кристаллизации солей в соляных бассейнах от ранее известных и считавшихся непрелож-

ными данных В. Гоффа. Эти же данные позволили с большей точностью регулировать процессы выделения солей из рассолов.

Необычайное разнообразие в отношении химического состава генетически связанных озер привело к введению понятия коэффициента метаморфизации и созданию принятой в настоящее время рациональной классификации соляных озер.

Соляные водоемы, характеризующиеся наличием периодической садки солей: поваренной, глауберовой и др., яви-

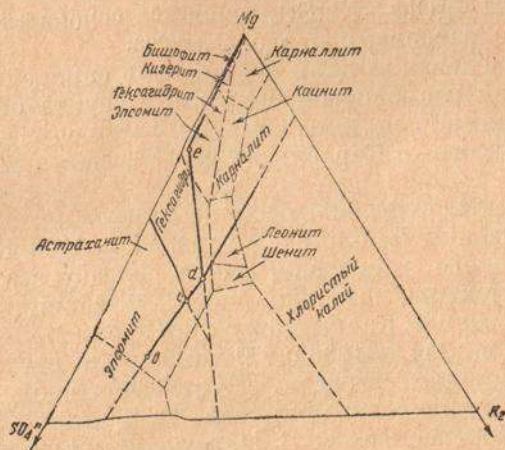


Рис. 9. Диаграмма испарения морской воды
"Солнечный тип диаграммы"

лись особенно благодарными объектами для длительных наблюдений.

Удачный опыт экспедиционных исследований на Сакском озере был закреплен, и в дальнейшем лабораторные исследования и в экспедиционный период были теснейшим образом связаны и взаимно дополняли друг друга.

В результате исследования и накопления значительного статистического материала по химическому составу рассолов за длительный промежуток времени были получены новые диаграммы, характеризующие непрерывные изменения химического состава рассолов для таких водоемов, как Карабугаз, Кучук, Танатар, Эльтон и др.

Примененный для изображения полученных результатов метод ортогональных проекций четырехмерной начертательной геометрии позволил получить так называемые циклические диаграммы, дающие отчетливое представление о всех процессах, происходящих в водоеме и весьма полезных

при производстве расчетов по определению количеств выделенных солей и установлению степени неизменности соляного водоема (Карабугаз, Кучук, Эльтон).

Значение Карабугаза — богатейшего месторождения глауберовой соли — установлено целым рядом экспедиций Андрусова, Лебединцева, Шпиндлера, Подкопаева, Ронкина и др.²⁶ с 1897 по 1927 г. и особенно специальными исследованиями физико-химического характера, из которых наибольшее значение имеют исследования Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного²⁷, ставшие классическими. Изотермы растворимости при 25 и 0° для четверной системы $MgSO_4 + Na_2Cl_2 \rightleftharpoons MgCl_2 + Na_2SO_4$ являются основными при всех расчетах с рассолами первого класса.

Эти исследования дали возможность определить условия образования глауберовой соли как продукта обмена в изученной взаимной системе, объяснили периодическое выделение мирабилита в Карабугазе и определили примерные его запасы

Давно была отмечена разница в значениях коэффициента метаморфизации Каспийской воды, питающей Карабугаз, и Карабугазского рассола. Рассолы Карабугаза сульфатов содержат меньше, но только после экспедиций на северо-восточные заливы Каспийского моря (залив Мертвый Култук и Кайдак) в 1934 и 1935 гг.²⁸ можно было построить точно концентрационные лучи, т. е. установить последовательное изменение химического состава каспийской воды при испарении. Построенная С. З. Макаровым диаграмма (рис. 10) позволила наглядно сопоставить отклонения в составах и сделать попытку, при некоторых допущениях, произвести предварительные расчеты о величине и наличии пластовых отложений мирабилита в Карабугазе.

Наряду с этими работами были поставлены исследования, связанные с разрешением проблемы переработки сульфатов через сернистый натрий

С. З. Макаровым совместно с О. М. Косман, В. В. Букиной, А. И. Тарасовой был изучен ряд изотерм для системы $Na_2O-H_2S-CO_2-H_2O$ ²⁹ и в дальнейшем — карбонизация ненасыщенных рассолов сернистого натрия (С. З. Макаров, С. Н. Красников, С. С. Лобастов) при 25, 50 и 100°.

Предварительные соображения акад. Н. С. Курнакова³⁰ о калиеносности Соликамского района были обусловлены наличием калия, обнаруженным при анализе кернов предварительных буровых работ и рассолов соляных варниц. Эти соображения были впоследствии подтверждены буровыми работами в 1925 г.

В 1926 г. Н. С. Курнаков подчеркивает нахождение сильвинита в Соликамске и указывает на Соликамск, как на будущий центр калийной промышленности³².

Открытие крупнейшего в мире месторождения калия и магния в Соликамске вызвало целый ряд теоретических и экспериментальных работ, связанных с проблемами генезиса и переработки калийных солей. Общее направление и координирование научно-исследовательских работ, связанных с проблемой переработки калийных солей, с самого начала было связано с деятельностью соляного отдела и руководством Н. С. Курнакова. Непосредственно в со-

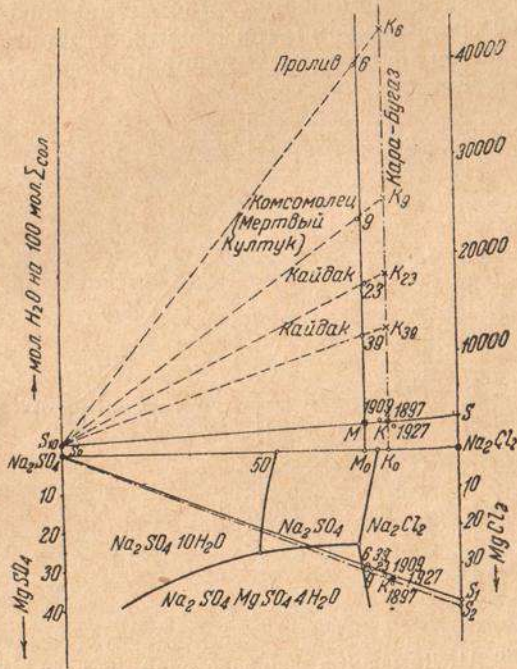


Рис. 10. Диаграмма концентрационных лучей по Енеке для Каспийской воды и рассолов Карабугаза.

ляном отделе был исследован целый ряд физико-химических систем, включающих хлориды и бромиды калия, натрия и магния. В результате проведенных работ найдена закономерность распределения брома между твердой и жидкой фазами, позволяющая заранее определить тот предел накопления брома в щелоках, который может быть получен на практике. Этим кладется основа технологии извлечения брома из соликамских щелоков.

Из этих работ особенное значение имеет система $KCl - NaCl - MgCl_2 - H_2O$ в широких температурных интервалах

от 0—100°, выполненная в ГИПХ под общим руководством Н. С. Курнакова³³.

Уже эта работа дает необходимый материал для определения равновесий в процессах переработки карналлитов. Накопление в щелоках имеющегося в солях брома сдвигало равновесие и, что существенно, приводило к значительным потерям вследствие образования твердых растворов сильвинитового и карналлитового типа.

В работе „О равновесии бром- и калийсодержащих водных систем, в связи с вопросами промышленного использования соликамских сильвинитов и карналлитов“, В. И. Николаев³⁴ пытается подойти к разрешению вопроса предель-

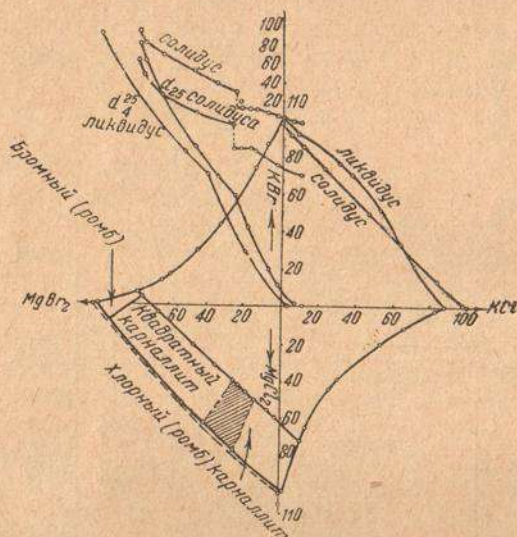


Рис. 11. Диаграмма распределений брома в бромистокалиевом карналлите в системе $\text{MgCl}_2 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$

ных величин брома в растворах. Устанавливается существование непрерывных твердых растворов $\text{KCl} - [\text{KBr}]$ и твердых растворов карналлитов: хлорного, бромного и смешанного, отличного по форме от первоначальных (рис. 11).

В дальнейшем были построены кривые распределения брома в *liquidus* и *solidus*, которые можно использовать для контроля в производстве.

Точно так же вопросы генезиса соликамского месторождения, злободневные особенно в начальный период, нашли отражение в целом ряде работ. Г. Г. Уразов очень остроумным путем графически рассчитывает порядок отложения солей Соликамского калиевого месторождения³⁵. Подобно

А. Е. Рыковскому считает требование бессульфатности первичных рассолов необходимыми, объясняя происхождение рассолов II класса из I класса реакциями Гайдингера и Мариньяка.

В. И. Николаев ³⁶, сопоставляя условия поглощения калия глинистым комплексом на примерах крымских и астраханских озер и возможность метастабильных равновесий при испарении морской воды, приходит к заключению о возможности глубокой метаморфизации рассолов и нахождению сульфатов магния под пластом поваренной соли.

Для получения общего представления о распределении твердых фаз при различных температурах система $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KCl}$ изучается политермически (А. Г. Бергман и Н. А. Власов ³⁷) от -32 до $+40^\circ$ и $2\text{NaCl} + \text{MgBr}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaBr} + \text{MgCl}_2$ (В. П. Шишочкин и Н. Овчаренко), отдельные составляющие которой изучаются также изотермическим методом (В. И. Николаев, С. К. Косман, Н. С. Домбровская, Б. А. Муромцев, Б. Л. Ронкин и др.).

Исследование соляных озер Кулундинской степи было вызвано обращением западносибирских краевых организаций в 1929 г. в связи с открытыми там содовыми озерами. Поэтому первоначальные исследования охватывали равновесия главных компонентов, характеризующих эти озера: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 и NaCl .

До начала систематических исследований содовых озер Н. С. Курнаковым и С. З. Макаровым была выполнена работа по изучению равновесий в тройной системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ³⁸, явившаяся отправным пунктом для проведения дальнейших исследований.

Поездка Б. Л. Ронкина ³⁹ дала возможность общего ознакомления с районом и получения вполне достоверных образцов рассолов, благодаря чему стало возможным быстрое проведение работы С. З. Макаровым по выяснению условий выделения соды для содовых озер с неизменным отношением солей ⁴⁰.

Составленная диаграмма (рис. 12) при дальнейших экспедициях была дополнена равновесиями при высоких концентрациях и позволила, в первом приближении, дать ответ на вопросы проектных организаций. При этом стало возможным точно определить условия выделения соды без загрязнения другими солями ⁴¹, и эти результаты исследований были положены в основу метода эксплуатации этих озер и расчетов при проектировании содового завода.

В дальнейшем изучение содовых равновесий производилось систематически, с тем, чтобы в конечном итоге иметь необходимые данные в интервалах температур от $+35^\circ$ до полного замерзания (примерно -22°) для всей пятикомпонентной системы. Часть материалов опубликована, значи-

тельная часть является предметом специальной монографии С. З. Макарова, издаваемой в ближайшее время.

В период организации комплексных экспедиций Академии наук наблюдения были пополнены по ряду других озер, из коих наибольшее значение имеет сульфатное озеро Кучук, являющееся основой для проектирования Кулундинского химического комбината, и озеро Эбейты в Омском районе.

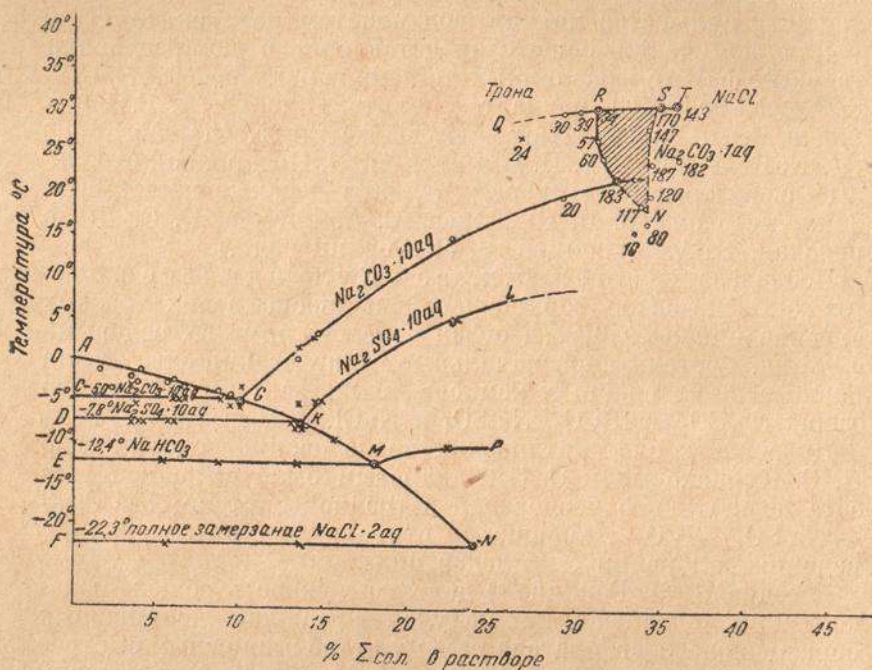
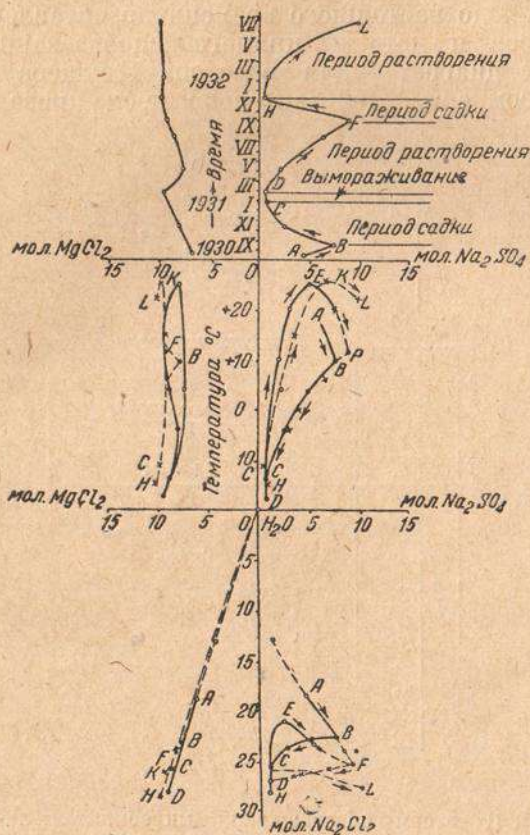


Рис. 12. Политермическая диаграмма рассолов содовых озер Танатар

На примере озера Кучук с особенной наглядностью ясна необходимость проведения систематических наблюдений для правильного учета состава и выбора методов эксплуатации. С. З. Макаровым⁴² построена циклическая диаграмма, методом 4-мерных ортогональных проекций, охватывающая изменения химического состава рассолов в зависимости от температуры и времени (рис. 13). Особо следует обратить внимание на несовпадение циклических кривых по времени, что, несомненно, указывает на непрерывно-происходящие изменения в водоеме и необходимость принятия мер к дополнительному питанию озера во избежание

выделения поваренной соли и потери водоема как сульфатного месторождения.

Проблема переработки сульфатов Карабугаза и Кучука нашла отражение в специально поставленных и проведенных в настоящее время С. З. Макаровым и его сотрудни-



13. Циклическая диаграмма оз. Кучук

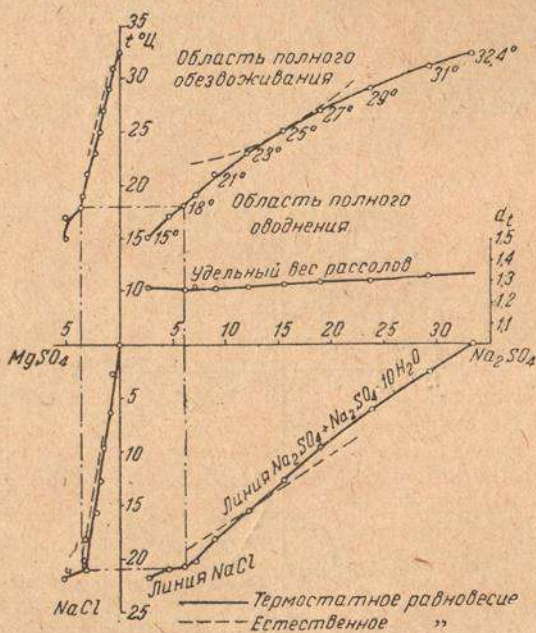
ками работами по карбонизации сернистого натрия с целью получения соды из сульфата²⁹. Значительная часть этих работ еще не напечатана.

Параллельно поставленные исследования по изучению политермы морской системы и переработке сернистого натрия в других институтах были координированы с работами соляного отдела.

С вопросами переработки сульфатов тесно связано выяснение условий обезвоживания мирабилита, так как все до

сих пор известные и достаточно удовлетворительно идущие процессы требуют применения обезвоженного мирабилита. В экспедиционный и лабораторный период С. З. Макаровым и Д. Р. Еникеевым были поставлены наблюдения над образованием тенардита в естественных условиях соляными рассолами.

Имевшиеся до настоящего времени представления о теории процесса и методах прямого использования физико-химических диаграмм для рассолов I класса вызвали некоторые сомнения. Действительно, после проведения опы-



14. Политерма обезвоживания мирабилита в лабораторных и природных условиях

тов и анализа результатов теоретические объяснения оказались диаметрально противоположны имевшимся, что следовало отнести исключительно за счет недостаточной изученности вопроса. Краткие разъяснения приведены в отчетных работах Кулундинской физико-химической экспедиции⁴² и в статье С. З. Макарова и Д. Р. Еникеева⁴³. Полученная политерма (рис. 14) дает наглядное представление о температурах и концентрациях рассолов, при которых возможно образование тенардита из мирабилита. Метод изображения принят тот же, что и для циклических диаграмм по озеру Кучук.

В районе Нижней Волги и Калмыкской АССР были подробно исследованы многочисленные озера, из которых особенное значение приобретает озеро Эльтон не только как источник для получения поваренной соли, но также солей магния и брома. В работе по озеру Эльтон⁴⁴ Н. С. Курнаков и Б. Л. Ронкин дают исторический обзор и характеристику озера и пути испарения соляных рассолов. Отмечаются явления пересыщения и широкое распространение метастабильных состояний в равновесиях в поле бишофита, при наиболее высоких концентрациях, подтвержденных работами В. И. Николаева.

Весьма обстоятельному, за период 1930—1934 гг., обследованию подверглись многочисленные соляные озера Ильмени в районе дельты Волги⁴⁵. Исследовано около 50 озер, преимущественно характеризующихся выделением поваренной соли в качестве первой твердой фазы при испарении. Всюду отмечается ничтожное содержание калия, переменное содержание брома, в некоторых случаях достигающее до значительных величин (оз. Карантинное — 0,16% при 25° *Боле*). Результаты работ позволяют использовать этот материал для выбора объектов промышленного использования на поваренную соль и, тем самым, удовлетворить нужды местной рыбной промышленности. Одновременно даются соображения об использовании астраханита для получения сернокислых солей магния и натрия раздельной кристаллизацией.

Исследование озер этого района протекает в тесном контакте с работой Центральной научно-исследовательской станции в Саратове и организованной по инициативе соляного отдела Научно-исследовательской станции в Астрахани.

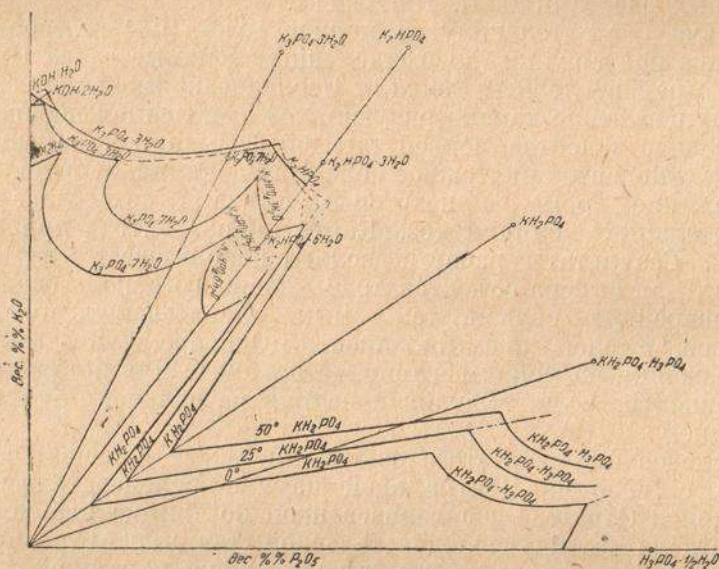
В период широкого развертывания экспедиционной деятельности соляного отдела (с 1931 г.) был организован ряд экспедиций на соляные озера и месторождения Средней Азии; в последний период в составе комплексной Таджикско-Памирской экспедиции. В результате обследований был обнаружен целый ряд озер, имеющих промышленную ценность, из коих некоторые выделяются высоким содержанием солей калия. Кроме того, в Южном Таджикистане были открыты крупнейшие наземные соляные купола: Ходжа Мумын и Ходжа Сартис⁴⁶.

Средняя Азия, несомненно, имеет благоприятные перспективы и возможности широкого развертывания и получения различных солей для нужд химической промышленности.

Исследование Урало-Эмбенского района было начато в 1933 г. Среди многочисленных озер особенный интерес вызывает Индерское озеро, представляющее собой редкий тип хлоркалийевых озер⁴⁷. Посланные исследования по изучению лучей кристаллизации рассолов этого

озера привели к выяснению условий образования твердых фаз сильвинитового типа. Одновременно исследование озер Ак-Джая, Искина, Индер, Озинки и других показало наличие сернокислых соединений калия, неизвестных ранее в наших озерах.

Особенный интерес приобретают начатые в 1935 г. исследования борных минералов, найденных в районе озера Индер. В настоящее время производится физико-химическое исследование природных минералов и искусственно синтезированных боратов.



15. Изотермы системы $K_2O - P_2O_5 - H_2O$

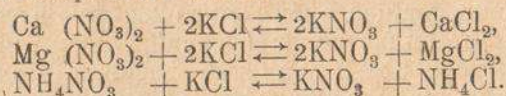
В связи с разрешением вопроса о производстве сложных концентрированных удобрений в настоящее время проводится обширная работа по изучению системы $K_2O - NH_3 - P_2O_5 - H_2O$ и политермы сложной системы из нитратов, хлоридов и фосфатов калия и аммония (нитрофоска).

Полученные изотермы для системы $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ при 0° (М. И. Равич) 25° и 50° (Л. Г. Берг) (рис. 15) все сингулярного типа, с хорошо выраженными ветвями твердых фаз. Отдельные ветви сильно отклоняются от приводимых литературных данных Дитус и Шрейнера, Паркера и Енеке.

Результаты исследования частично были использованы при получении химически чистого фосфата калия (завод им. Карпова).

Ряд работ, поставленных в соляном отделе по изучению соляных равновесий в водных растворах и расплавленном состоянии, включающих нитраты, фосфаты, хлориды калия, натрия, аммония, кальция и магния, получил практическое значение в вопросах производства селитры и сложных концентрированных удобрений. Из них особенное значение имеют работы по конверсии кальциевой, магниевой и аммиачной селитры, а также по получению калиевой и натриевой селитры взаимодействием азотной кислоты с хлоридами калия и натрия. В связи с этим в ИОНХ развернулись работы по исследованию политермы сложной взаимной системы $\text{NH}_4, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{H}_2\text{PO}_4$ (А. Г. Бергман и сотрудники).

При изучении изотерм растворимости однозамещенных фосфатов калия и аммония (Н. С. Домбровская) работы привели к установлению непрерывного ряда твердых растворов обоих фосфатов. Введение других солей приводит к расщеплению твердых растворов. Проблема получения калийной и натриевой селитры выдвинула ряд работ по изучению простых и сложных равновесий. В. И. Николаевым⁴⁸ разработан технический метод получения натриевой селитры из поваренной соли и азотной кислоты или окислов азота. По заданию Березниковского химического комбината (А. Г. Бергман, В. П. Радищев, О. К. Янатьева, и другие сотрудники) выполнен ряд работ по политермическому изучению равновесий, связанных с вопросами конверсии кальциевой, магниевой и аммиачной селитры действием хлористого калия:



В тесной связи с исследованием системы с расплавленными солями находятся работы по изучению физико-химической природы термофосфатов и способов их получения, выполненные на примере систем из фосфата кальция с карбонатами, сульфатами, хлоридами и окисями натрия и калия.

В связи с переработкой уральских хромитов поставлены исследования по изучению равновесий между сульфатами, карбонатами и хроматами калия и натрия (см. работы С. Э. Макарова и И. Г. Дружинина²⁰).

В период производства целого ряда исследовательских работ, имеющих промышленное значение и использованных ею, сотрудники соляного отдела принимали деятельное участие в консультациях и экспертизах по значительному числу промышленных объектов. В результате деятельности соляного отдела и широкого привлечения ряда внеакаде-

мических работников в настоящее время в различных местах Союза развертывается научно-исследовательская работа, тесно координированная с работами соляного отдела и руководимая его сотрудниками.

III. ПУТИ РАЗВИТИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СОЛЯНОГО ОТДЕЛА

Дальнейшее направление деятельности соляного отдела непосредственно связано с развитием освоенных методов исследования и характером производимых работ теоретического и практического значения. Особенно необходимо развитие и углубление работ теоретического значения, без которых дальнейшая работа при исследовании сложных объектов будет сильно тормозиться. В этой части особенного внимания заслуживают работы по исследованию теории строения химических диаграмм, их главнейших геометрических элементов и методов изображения многокомпонентных систем. Имеющихся в настоящее время методик исследования для детального изучения фаз систем и установления зависимости между диаграммой состояния, различными физико-химическими свойствами и химизмом взаимодействия недостаточно, и работы в дальнейшем будут направлены в сторону увеличения числа методик исследования использования и создания более современной и точной аппаратуры с автоматической регистрацией.

Особенно остро стоит этот вопрос при изучении равновесий при высоких температурах и давлениях.

Изученные в настоящее время системы, уже включающие состояния метастабильных равновесий, показали чрезвычайную плодотворность и значение работ в этом направлении и широкое распространение метастабильных равновесий в природных и заводских условиях. Таким образом, в дальнейшем будет обращено особое внимание на кинетику процесса происходящих химических реакций и установления равновесия, определение степени устойчивости и введение времени в качестве фактора, определяющего состояние системы.

Разработка теории и методов изображения многокомпонентных водных и безводных соляных систем дает возможность начать систематическую теоретическую обработку большого фактического материала по реальным сложным смесям и сплавам природных и технологических объектов. Одной из важных сторон деятельности соляного отдела является передача накапливаемого опыта по исследованию физико-химических равновесий и методов подхода к изучению физико-химических систем непосредственно в научно-исследовательские и промышленные лаборатории. Это

осуществляется путем систематического печатания работ отдела в химических журналах, непосредственной передачи данных исследований промышленности, руководства и привлечения внеакадемических работников для научной работы в ИОНХ. Успешный опыт применения соляных равновесий в естественных условиях ввел значительные поправки в данные системы, полученные в условиях лаборатории, выявляя новые типы равновесий и давая возможность правильного подхода к исследованию и использованию соляных месторождений промышленного типа.

Поэтому экспедиционная деятельность соляного отдела должна быть значительно расширена в сторону как углубления работы по изучению старых объектов, так и охвата новых промышленных районов.

При этом особенное значение придается организации постоянных наблюдательных станций.

В целях наибольшей эффективности научной помощи соляного отдела химическим производствам является необходимым планомерное и систематическое ознакомление сотрудников отдела с главнейшими технологическими процессами, проведение специальных работ в условиях химических производств, постановка работ на расширенной экспериментальной базе института и установление непрерывной связи с соответствующими производствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет о деятельности КЕПС АН, 7 (1917), стр. 136. 2. Изв. ИФХА, т. 1, вып. 1 (1919). 3. Там же, т. II, вып. 2 (1924), 473. 4. Там же, т. III, вып. 2 (1927), 525. 5. Там же, т. VIII, (1936), стр. 15—55; Успехи химии, V, вып. 2 (1936), стр. 161—202. 6. Изв. ИФХА, т. II, вып. 1 (1922), 97 и т. II, вып. 2 (1924), 482. 7. Изв. ИФХА, т. II, вып. 2 (1924) 255 и т. III, вып. 1 (1926), 42. 8. Изв. ИФХА, т. III, вып. 2 (1927), 760. 9. Изв. ИФХА, т. V, (1931), стр. 223—319. 10. В. И. Николаев, Изв. ИФХА, т. III, вып. 2, стр. 553; ЖОХ, 1, вып. 7 (1931), 785; Н. С. Курнаков и М. И. Равич, Изв. ИФХА, VII, стр. 225; М. И. Равич, Изв. ИФХА, VII, стр. 235; В. И. Николаев, ЖРФХО 59, вып. 7—8 (1927), 677; 59, вып. 3—4 (1927), 289; 60, вып. 6. (1928), 893; В. И. Николаев и Н. С. Домбровская, ЖРФХО, 61, вып. 8 (1929), 1251. 11. С. З. Макаров, О. М. Косман, В. В. Букина, ТЭ, справ. Ф-Х. велич., т. VII. 12. А. Г. Бергман, Проблемы Ур.-Кузн. комбината, II, стр. 478. 13. Кандидатская диссертация. 14. ЖРФХО, 61, вып. 9 (1930), стр. 1801. 15. Изв. ИФХА, VI (1933) 169. 16. Т. Э. Спр. Ф-Х. величин., VII „Равновесия в системах с карбонатами“. 17. Teerle. The industrial development of Searles Lake brines, New-York, 1928. 18. Chem. News, 21 (1870), 50. 19. Journ. f. prakt. Chem., 83 (1861), 356. 20. С. З. Макаров и И. Г. Дружинин, Изотерма растворимости 25° и твердые растворы четверной системы: сульфаты-хроматы калия и натрия — вода (подгот. к печати). 21. Журнал „Природа“, II, 1933, стр. 5. 22. Изв. ИФХА VII (1935), 159 и журнал Прикл. химии V, № 6—7, 744. 23. Изв. ИФХА III, вып. 1. (1926), 370. 24. Труды I Всеукраинской конференции 1930 г. 25. Н. С. Курнаков, В. Г. Кузнецов, А. И. Дзене-Литовский, М. И.

- Равич, Крымские соляные озера (печ.). 26. „Карабугаз и его промышленное значение“, 7 изд. КЕПС АН (1916), Карабугазские экспедиции 1921—23 г., Изв. ИФХА, III, вып. 2 (1927), 682, Карабугаз в 1927 г. Изв. ИФХА, IV, вып. 1 (1928), 225, Карабугаз и его промышленное значение, изд. АН, 1930. 27. ЖРФХО 49, 624, 50, 620; Изв. ИФХА I, вып. 1 (1919), 185 и в сборнике Карабугаз и его промышленное значение 1930 г. 28. С. З. Макаров и Д. Р. Еникеев, Предварительные итоги физ.-хим. исследования сев.-вост. заливов Каспийского моря: Мертвый Култук и Кайдак, по материалам Каспийской экспедиции АН 1934 г. 29. Труды конференции по Кулунде СОПС, АН (печ.); Природные ресурсы Дагестанской АССР, т. I, стр. 140—158. 30. Изв. АН (1916), 1411. 31. ЖРХО 50, 122; 48 (1916), 1956. 32. Докл. АН (1926), 21. 33. Труды Ин-та прикл. химии, вып. 16. (1932) 24; „Соликамские Карналлиты“, ОНТИ, 1935, стр. 49 и 46. 34. Изв. ИФХА, VII (1935), 136. 35. ОНТИ (1932), Г. Г. Уразов. 36. Изв. ИФХА, VII (1935), (173). 37. Диссертация, работа Н. А. Власов (подг. к печ.). 38. Изв. ИФХА, IV, вып. 2 (1930), 307—363. 39. Журнал Прикл. химии, III, вып. 2, стр. 261. 40. Журнал Прикл. химии III, вып. 3, стр. 338. 41. Журнал прикл. химии III, № 7, стр. 1031. 42. С. З. Макаров — Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи, изд. АН, 1935 г. 43. Журнал химич. пром. 13, № 1 (1935), стр. 8. 44. Изв. ИФХА VI (1933), 185. 45. В. И. Николаев, Д. И. Кузнецов, Физико-химические экспедиции на озера дельты Волги, изв. ИФХА VII (1935), 285. Они же, монография изд. АН, Соляные озера дельты Волги. 46. А. Г. Бергман, Исследование соляных озер и месторождений в Средней Азии в сборнике „Минеральные богатства Средней Азии“, изд. СОПС АН, 1935 г. 47. Н. С. Курнаков и И. Н. Лепешков, Индерское озеро как представитель нового типа хлоркалиевых соляных озер в сборн. — „Бор и калий в Зап. Казахстане“, изд. АН, 1935. Труды Казахстанской базы АН, вып. 8. 48. ЖРФХО, 53, вып. 7—8 (1927), 685; Журн. прикл. химии III, 5 (1930), 653; ЖРФХО, 61, 8 (1929), стр. 1251.