

ԷՆՈԼԱՑՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԵՄՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

VIII. ԲԱՐՔԻՏՈՒՐԱԹՔՎԻ ԵՎ ՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՏՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Ա. ԴԱԼՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բարբիտուրաթթվի և սուլֆոթիթունների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությունից առաջանում են բարբիտուրաթթվի 5-սուլֆոածանցյալները:

REACTIONS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS, CONTAINING
ENOLIZABLE CARBONYL GROUPS

VIII. INTERACTION BETWEEN BARBITURIC ACID AND SULPHOCHLORIDES

G. A. GALOYAN, S. G. AGBALIAN and G. T. ESSAYAN

It has been shown that the interaction barbituric acid with sulphochlorides in an alkaline environment leads to the formation of 5-sulphoderivatives of barbituric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Գալոյան, Ս. Գ. Ագբալյան, Գ. Թ. Եսայան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 531 (1967); 21, 515 (1968); 22, 334 (1969).
2. Բ. Կ. Լեւոնյան, Փ. Կ. Վելիչկո, *Սով. քիմ.*, 29, 929 (1969).
3. H. Biltz, H. Wittke, *Ber.*, 54, 1035 (1921).
4. H. Biltz, T. Kohler, *Ber.*, 56, 2482 (1923).
5. H. C. Вульфсон, Բ. Ե. Զուրին, *ЖОХ*, 29, 3677 (1959).
6. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Пожеранцев, *ЖФХ*, 30, 79 (1956).
7. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Пожеранцев, *ЖФХ*, 33, 1819 (1959).
8. W. Pfeleiderer, E. Nabel, *Ann.*, 631, 168 (1960).
9. T. B. Johnson, J. B. Douglases, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2548 (1939).

УДК 660.1.022 : 543.5

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛЯЦИИ ШИХТЫ
ЛИСТОВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО
СЫРЬЯ «ЕРЕВАНИТ—25»

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ШИХТ

Ր. Մ. ԿԻՐԱԿՕՅԱՆ, Ա. Շ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ և Մ. Ս. ՄՈՎՏԵՏՅԱՆ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

Рентгенографическим, термографическим, электронно-микроскопическим методами исследованы шихты листового стекла на основе синтетического сырья «Ереванит-25».

Установлено, что при применении интенсивного перемешивания в приготовлении шихт происходит низкотемпературное силикатообразование и частичное стеклообразование.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее [1] нами были установлены оптимальные параметры приготовления гранулированных шихт.

В данной работе сделана попытка установить возможное химическое взаимодействие компонентов при приготовлении шихт, а также выявить роль перемешивания в этом процессе. Приготовление шихты осуществлялось путем ручного и механического перемешивания. При ручном способе компоненты по рецепту засыпались в специальную металлическую ванну и смешивались вручную. Приготовление шихты механическим перемешиванием осуществлялось в лабораторном двухвалковом смесителе емкостью 40 л, с наружным обогревом, числом оборотов в минуту вращающихся навстречу друг другу валиков 130 и 52.

Условия приготовления шихты ручным и механическим перемешиванием приведены в таблице.

Таблица

Условия приготовления шихты

Способ перемешивания	Количество приготовленной шихты, кг	Температура перемешивания, °С	Продолжительность перемешивания, мин	Удельная поверхность шихты, м ² /г
Ручной	20	70—80	15	9,5
Механический	20	70—80	15	13,5

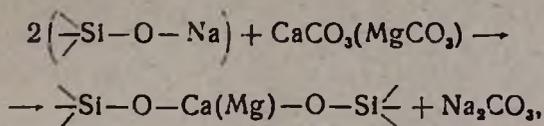
После ручного перемешивания шихта оставалась в сыпучем состоянии, а после механического превращалась в тестообразную текучую массу. Текучесть полученных шихт в основном объясняется выделением кристаллической воды за счет разложения гидросиликатов и деэтиводной соды. В дальнейшем образующиеся силикаты поглощают воду, и шихта вновь затвердевает [2].

Установлено, что шихта с влажностью 29—30% хорошо гранулируется, образуя твердые и прочные гранулы без введения каких-либо связующих материалов. Полученные шихты до грануляции исследовали методами дериватографии (ОД-102), рентгенофазового анализа (ДРОН-1,5) и электронной микроскопии (УЭМВ-100В).

Кривые ДТА шихты ручного и механического перемешивания получались неодинаковыми. Качественно отличаются между собой также их рентгенограммы (рис. 1, кр. 6,7): шихта механического перемешивания показывает почти полную аморфность, ручного—дсвольню интенсивные рефлексы, принадлежащие исходным компонентам. Вероятно, при интенсивном перемешивании образуется ряд гидросиликатов преимущественно аморфного характера. Предполагается, что образуются натриевый, кальциевый, магниевый и алюминиевый гидросиликаты.

Как было указано ранее [3], «Ереванит-25» представляет собой тонкодисперсную гомогенную смесь на макромолекулярном уровне деэтиводной соды с аморфным кремнеземом. Сода частично с кремнеземистым полимером находится в ионосвязанной форме [4]. Такая форма связи на поверхности скелета кремнезема обеспечивает высокую хи-

мическую активность содокремнеземистого материала. Благодаря этому «Ереванит-25» взаимодействует с природным доломитом по реакции



и можно предполагать, что интенсивное перемешивание приведет к частичному низкотемпературному образованию стекловидной фазы. Чтобы иметь возможность исследовать ереванит и шихты при более высокой чувствительности термоанализатора, их обезвоживали при 300°. Дериватограммы предварительно высушенных шихт и «Ереванита-25» приведены на рис. 2. Уменьшение веса «Ереванита-25» протекало в интервалах 30—110, 110—300, 300—460, 460—598, 598—826° (по DTG), при этом уменьшение веса в первых трех стадиях сопровождается поглощением энергии (эндотермия при 115, 140, 418°), а в последних—ее выделением (экзотермии при 590 и 730°).

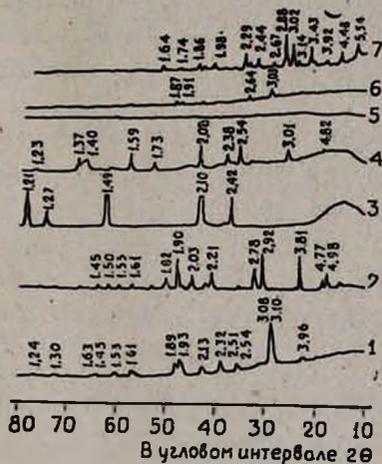


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1—4 — компоненты шихты, 5 — «Ереванит-25», 6 — шихта механического перемешивания, 7 — ручного перемешивания.

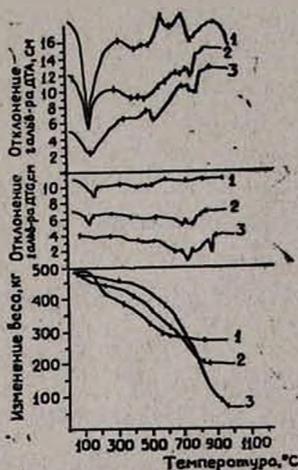
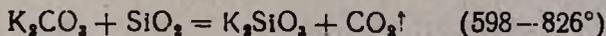
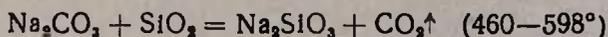


Рис. 2. Дериватограммы предварительно высушенных шихт и «Ереванита-25» при 300°. 1 — «Ереванит-25», 2 — шихта ручного перемешивания, 3 — шихта механического перемешивания.

Можно полагать, что эндотермические стадии отвечают выделению свободной влаги (I стадия) и разложению кристаллогидратов, экзотермические—реакциям силикатообразования, протекающим в твердой фазе согласно уравнениям:



Уменьшение веса в последней стадии (15 мг) хорошо согласуется с расчетным (14,3 мг), что свидетельствует о правильности сделанного выше предположения о природе этой стадии. Однако в предыдущей

стадии уменьшение веса (38 мг) почти в 5 раз меньше расчетного (177,8 мг). Причиной этого могло быть протекание силикатообразования при более низких температурах. Действительно, химический анализ исходного влажного «Ереванита-25» показал наличие CO_2 , отмечающее марке материала (25% Na_2CO_3), что свидетельствует об образовании значительной части силикатов в предварительно высушенном ереваните в процессе сушки при низких температурах.

Процессы, протекающие в шихтах, во многом обусловлены превращениями в «Ереваните-25». Однако другие компоненты, особенно доломит, несколько изменяют дериватограммы шихт по сравнению с ереванитом. Различие же между кривыми шихт ручного и механического перемешивания, вероятно, объясняется различной степенью их гомогенности.

Действительно, шихта ручного перемешивания неоднородна: наблюдаются довольно обширные участки с разнородной структурой. Шихта же механического перемешивания весьма однородна. На микрофотографии на фоне аморфной матрицы, представленной, вероятно, гидросиликатами Na, Ca, Mg и Al в форме круглых выделений диаметром 2 мкм и состоящей из частиц размером 50—100 нм и более, проявляются кристаллические образования, по-видимому, обусловленные химическими неоднородностями в шихте. Дисперсность аморфной матрицы составляет 0,5—3 мкм.

Низкотемпературное силикатообразование и частичное стеклообразование приводит к снижению температуры варки стекла и повышению производительности стекловаренной печи [5].

ՍԻՆԹԵՏԻԿ ՀՈՒՄՔԻ՝ «ԵՐԵՎԱՆԻՏ—25»-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՍՏՍԱՑՎԱԾ ԹԵՐԹԱՎՈՐ ԱՊԱԿՈՒ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ
ՀԱՏԻԿԱՎՈՐՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

IV. ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿՈՒՄԻՍՏԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ

Ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով՝ ռենտգենոգրաֆիկ, թերմոգրաֆիկ, էլեկտրոն-միկրոսկոպիկ, ուսումնասիրված են «Երևանիտ—25»-ի հիման վրա պատրաստված թերթավոր ապակու բովախառնուրդները:

Հաստատված է, որ բովախառնուրդների պատրաստման ժամանակ ինտենսիվ խառնման դեպքում տեղի է ունենում ցածր ջերմաստիճանային և մասնակի ապակեգոյացում:

A METHOD FOR THE TREATMENT OF GRANULATED SHEET
GLASS CHARGE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

IV. A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF SHEET GLASS CHARGES

R. M. KIRAKOSSIAN, A. Ts. GUEVORKIAN and M. S. MOVSESSIAN

The sheet glass charges prepared on the basis of "Yerevanite-25" have been investigated by several physico-chemical methods (roentgeno-

graphy, thermography, electron microscopy). Low-temperature silicate formation and partial glass formation has been found to take place during the preparation of glass charges in the case of intensive mixing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 34, 1017 (1981).
2. М. С. Мовсесян, П. С. Шамирян, Арм. хим. ж., 34, 115 (1981).
3. М. С. Мовсесян, М. Е. Манукян, Э. М. Сорокина, Стекло и керамика, 1979.
4. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
5. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 34, (1981).

УДК 547.314.2:361.2

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ α -ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРОВ

С. М. МИРАКЯН, Н. М. ДАВТЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН
и А. А. АХНАЗАРЯН

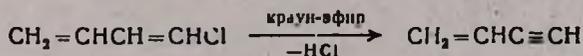
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 1981

В продолжение исследований по дегидрохлорированию с использованием катализаторов межфазного переноса [1] интересно было изучить реакцию дегидрохлорирования хлоропрена в присутствии краун-эфиров. Известно всего лишь несколько работ по изучению реакции дегидрохлорирования в присутствии краун-эфиров [2, 3].

Были опробованы следующие краун-эфиры: 2,7-диэтил-9,12,15,18-тетраокса-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (I), 2,7-дипропил-9,12,15,18-тетраокса-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (II), 2,7-дипропил-9,12,15,18-тетраокса-4-хлор-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (III), 1,2,8,9-ди(3,6-диоксопиридазо)-1,2,8,9-тетрааза-5,12,15-триоксациклогептадекан (IV), 1,7,10,13,16,19-гекса-4-тиадифура [2,1,5-а,и, 2,1,5-ф,к]циклогенайюза-9,20-дион (V), дибензо-[18]-краун-6 (VI), 18-краун-6 (VII) и 15-краун-5 (VIII).

Дегидрохлорирование осуществлено гидроокисью и бутилатом калия в трет-бутиловом спирте:



Показано, что отщепление хлористого водорода от α -хлоропрена происходит гладко при 80—85° и соотношении α -хлоропрена и КОН 1:2 (табл. 1).

Как видно из таблицы, классические краун-эфиры V—VIII в отличие от полиэфиров I—V, значительно ускоряют реакцию элиминирования.